ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 19 MAI 1958.

PRÉSIDENCE DE M. PAUL MONTEL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** informe l'Académie qu'à l'occasion des fêtes de la Pentecôte, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 28 mai au lieu du lundi 26.

M. **Jacques Hadamard** signale à l'Académie la présence de M. **Jean Karamata**, Membre de l'Académie des sciences de Yougoslavie, Professeur à l'Université de Genève. M. le Président lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance.

PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats à la Chaire de Phanérogamie du Muséum National d'Histoire naturelle, pour la première ligne, M. *André Aubreville* obtient 38 suffrages contre 13 à M. *Jacques Leandri*; il y a 3 bulletins blancs.

Pour la seconde ligne, M. *Jacques Leandri* obtient 38 suffrages; il y a 12 bulletins blancs.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation Nationale de la Jeunesse et des Sports, comprendra :

En première ligne.............. M. **André Aubreville**.

En seconde ligne................ M. **Jacques Leandri**.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée de la **Première Conférence internationale sur le Traitement des Données Scientifiques**, qui aura lieu à Paris ou à Rome, du 15 au 20 juin 1959.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Bibliografia fizicii Romîne biografii*, par C. G. Bedreag;

2° Academiei Republicii Populare Romîne. *Comptes rendus des travaux de la Conférence internationale de Genève sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques*;

3° Id. *Morfogeneza vitelusului*, par Vasile D. Mîrza et Maria E. Teodorescu;

4° Id. *Gastritele*, par S. Iagnov et V. V. Maximilian;

5° Id. *Diagnosticul de laborator al inframicrobiozelor umane*, par N. Cajal;

6° *The vascular anatomy of long bones, a radiological and histological study*, by Gunnar Tilling (*Thèse*, Uppsala);

7° *Ion Exchange Chromatography of Proteins and some Applications to the Study of different Phosphoesterases*, by Hans G. Boman (*Thèse*, Uppsala);

8° *Studies on the ætiology of non-diphteritic croup, with special reference to the study of a virus isolated from children with this disease*, by Lennart Philipson (*Thèse*, Uppsala);

9° *Spectroscopic investigations of some isotopes in the nuclear lead region, Construction of a Beta-Ray spectrometer*, by Edvin Arbman (*Thèse*, Uppsala);

10° *Construction of an électronic time-delay and pulse-height analyser with associated equipment. Application to measurements on short-lived alpha-emitters and nuclear isomers, by* Per-arne Tove (*Thèse*, Uppsala);

11° *Elektro-nystagmografi vid kalorikt och rotatoriskt prov*, par Jean Stahle (*Thèse*, Uppsala);

12° *Studies of the Swedish heterobasidiomycetes and aphyllophorales with special regard to the family corticiaceæ*, by John Eriksson (*Thèse*, Uppsala);

13° *Studies on preparative vertical zone electrophoresis, with special reference to the isolation of some protein fractions from individual human sera at* pH 4-6, by A. Helge F. Laurell (*Thèse*, Uppsala);

14° *The observer error in multiple interpretation of photofluorograms*, by Hanns J. Bauer (*Thèse*, Uppsala);

15° *The tympanic muscles and their reflexes, Physiology and Pharmacology*

with special regard to noise generation by the muscles, par Richard Wersäll (*Thèse*, Uppsala);

16° Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. *Contribuciones Cientificas, serie Botanica*. Volume I, nos 1, 2 et 3;

17° Republica Argentina. *Publicaciones de la Comision Nacional de Energia Atomica, serie Geologia*. Volume I, n° 1;

18° U. S. Atomic Energy Commission : *Reactor fuel processing*. Volume I, n° 1; — *Power reactor technology*. Volume I, n° 1; — *Reactor core materials*. Volume I, n° 1.

THÉORIE DES NOMBRES. — *Sur certains entiers algébriques*.

Note de Mlle **Marthe Hugot** et M. **Charles Pisot**, présentée par M. Paul Montel.

Le but de cette Note est de montrer le théorème suivant : *Un entier algébrique α dont tous les conjugués autres que lui-même sont en module ≤ 1 est zéro d'un polynome dont les coefficients sont des entiers rationnels de valeur absolue inférieure à α.*

Dans le cas où aucun conjugué de α n'est sur le cercle-unité, nous l'appellerons un nombre θ, dans le cas où un de ses conjugués est sur le cercle-unité, nous l'appellerons un nombre σ; dans ce dernier cas, on sait que tous les conjugués de σ sauf σ et $1/\sigma$ sont sur le cercle-unité.

1. *Cas d'un nombre* θ. — Soient $\theta_2, \theta_3, \ldots, \theta_s$ les conjugués de θ pour lesquels on a

$$|\theta_s| \leq \ldots \leq |\theta_2| < 1 \leq p < \theta < p+1.$$

Alors $\theta^n + \theta_2^n + \ldots + \theta_s^n = u_n$ où u_n est un entier rationnel.

Posons $u_n = \theta^n + \varepsilon_n$, avec $\varepsilon_n = \theta_2^n + \theta_3^n + \theta_4^n + \ldots + \theta_s^n$, donc $|\varepsilon_n| \leq (s-1)|\theta_2|^n$.

Montrons qu'on peut trouver deux entiers m et k tels que, pour tout $n \geq m$, les u_n vérifient une relation de récurrence à coefficients entiers a_j,

$$v_n = a_0 u_n + a_1 u_{n+1} + \ldots + a_k u_{n+k} = 0, \qquad \text{où} \quad |a_j| \leq p.$$

De la relation

$$v_{n+1} - \theta v_n = a_0(\varepsilon_{n+1} - \theta\varepsilon_n) + \ldots + a_k(\varepsilon_{n+k+1} - \theta\varepsilon_{n+k}),$$

on déduit

$$|v_{n+1} - \theta v_n| \leq (k+1)(1+\theta)(s-1)p|\theta^2|^n$$

par suite. si

$$(1) \qquad p(k+1)(1+\theta)(s-1)|\theta_2^n| < 1,$$

la condition $v_n = 0$ entraîne $v_{n+1} = 0$, et dans ce cas il suffira que $v_m = 0$ pour que $v_n = 0$ pour tout $n \geq m$.

Posons alors

$$w_m = b_0|u_m| + \ldots + b_k|u_m + k|, \qquad \text{où} \quad 0 \leq b_j \leq p,$$

d'où

$$w_m \leqq p(k+1)\,|u_{m+k}| = p(k+1)\,|\theta^{m+k} + \varepsilon_{m+k}|,$$

$$w_m \leqq p(k+1)\,\theta^{m+k} + \frac{1}{1+\theta} < (p+1)(k+1)\,\theta^{m+k} - 1.$$

En appliquant le principe des tiroirs de Dirichlet, on voit que si

$$(p+1)^{k+1} > (p+1)(k+1)\,\theta^{m+k},$$

c'est-à-dire

$$(2) \qquad (p+1)^k > (k+1)\,\theta^{m+k},$$

w_m prend la même valeur pour deux systèmes différents de b_j et, par différence, on obtient la relation de récurrence cherchée, donc le polynome cherché.

Le problème revient donc à chercher deux entiers m et k vérifiant les inégalités (1) et (2); on voit facilement que c'est possible quel que soit θ.

2. *Cas d'un nombre* σ. — Soit un nombre θ du corps de $\sigma + (1/\sigma)$, d'après le théorème de Minkowski, on peut choisir θ tel que, quel que soit $\sigma > 0$, on ait les inégalités

$$|\theta_2| \leqq \gamma, \qquad \ldots, \qquad |\theta_s| \leqq \gamma, \qquad |\theta| \leqq \frac{\sqrt{\Delta}}{\gamma^{s-1}},$$

Δ étant le discriminant du corps de θ,

$$\theta\sigma^n + \theta_2(\sigma_2^n + \bar{\sigma}_2^n) + \ldots + \theta_s(\bar{\sigma}_s^n + \bar{\sigma}_s^n) + \frac{\theta}{\sigma^n} = u_n,$$

où u_n est un entier rationnel, posons $u_n = \theta\sigma^n + \varepsilon_n$, où

$$\varepsilon_n = \theta_2(\sigma_2^n + \bar{\sigma}_2^n) + \ldots + \theta_s(\sigma_s^n + \bar{\sigma}_s^n) + \frac{\theta}{\sigma_n},$$

$$|\varepsilon_n| \leqq 2(s-1)\gamma + \frac{\sqrt{\Delta}}{\gamma^{s-1}\sigma^n}.$$

Montrons qu'il existe une relation du type précédent; par un calcul analogue à celui du paragraphe 1, on obtient

$$|v_{n+1} - \theta v_n| < p(k+1)(1+\sigma)\left[2\gamma(s-1) + \frac{\sqrt{\Delta}}{\gamma^{s-1}\sigma^n}\right]$$

si

$$p(k+1)(1+\sigma)\left[2\gamma(s-1) + \frac{\sqrt{\Delta}}{\gamma^{s-1}\sigma^n}\right] < 1$$

et $v_m = 0$, on aura la relation de récurrence cherchée, pour cela il suffit que m, k et γ vérifient les trois inégalités suivantes :

$$2\gamma(s-1) < \frac{1}{2p(k+1)(1+\sigma)},$$

$$\frac{\sqrt{\Delta}}{\gamma^{s-1}\sigma^m} < \frac{1}{2p(k+1)(1+\sigma)},$$

$$(p+1)^k > (k+1)\,\sigma^{m-k},$$

la dernière inégalité est obtenue par un calcul semblable à celui qui a permis d'établir l'inégalité analogue pour les nombres θ.

On voit facilement qu'il est possible de déterminer γ, k et m par les trois inégalités précédentes; on peut établir ainsi l'existence de la relation de récurrence cherchée.

TOPOLOGIE. — *Sur la suite exacte d'homotopie.*

Note de M. **Weishu Shih**, présentée par M. Jean Leray.

Étant donné une application simpliciale $f:X \to Y$, on généralise la notion de suite exacte d'homotopie (définie classiquement lorsque f est une injection ou une fibration), en définissant un nouveau groupe π_n^f, invariant du type d'homotopie de f. On se propose ensuite de déterminer ce groupe en tant qu'extension (1).

1. Soient X et Y deux ensembles simpliciaux de Kan (2) et f une application simpliciale de X dans Y appliquant le sommet $x_0 \in X$ sur le sommet $y_0 \in Y$. Soit $[Y, X]^f$ l'ensemble simplicial dont les simplexes de dimension n sont les couples (x, y) formés d'un simplexe y, de dimension $n+1$ de Y et d'un simplexe x de dimension n de X tel que $\partial_0 y = f(x)$, les opérateurs faces et dégénérescences étant définis par $\partial_i = (\partial_{i+1}, \partial_i)$ et $s_i = (s_{i+1}, s_i)$.

La projection canonique $(y, x) \to x$ fait de $[Y, X]^f$ un fibré au sens de Kan, de base X; la fibre $Y^\star$ au-dessus de x_0 s'identifie canoniquement à l'espace des lacets de Y au point base y_0 [défini par Moore (4)]. Si X′ et Y′ sont des ensembles simpliciaux, f', h, k des applications simpliciales de X dans Y′, X dans X′, Y dans Y′ resp., telles que $kf = f'h$, on a alors une application fonctorielle évidente $(k, h):[Y, X]^f \to [Y', X']^{f'}$ compatible avec les fibrations. En particulier si j est l'application identique de Y, alors $[Y, Y]^j$ s'identifie canoniquement à l'espace des chemins de Y; donc $[Y, X]^f$ est le fibré induit par f de l'espace des chemins de Y.

2. En désignant par π_n^f le $n^{\text{ième}}$ *groupe d'homotopie de* $[Y, X]^f$ et en identifiant le $n^{\text{ième}}$ groupe d'homotopie de $Y^\star$ au $n+1^{\text{ième}}$ groupe d'homotopie de Y, la suite exacte d'homotopie du fibré $[Y, X]^f \to X$ donne la *suite exacte d'homotopie de* f :

$$\ldots \to \pi_{n+1}(X) \to \pi_{+1}(Y) \to \pi_n^f \to \pi_n(X) \to \pi_n(Y) \to \ldots.$$

L'application (k, h) induit un homomorphisme de la suite exacte d'homotopie de f dans celle de f'; en particulier, si k et h sont des homotopies équivalentes, elle induit un isomorphisme. De plus, si f et g sont deux applications homotopes, alors π_n^f est canoniquement isomorphe à π_n^g; on en conclut que *les groupes sont des invariants du type d'homotopie du triple* (X, Y, f).

3. Si f est l'application identique d'un sous-ensemble simplicial X de Y, la suite exacte d'homotopie de f n'est autre que la suite exacte d'homotopie de Y

relative à X. Si f est la projection d'une fibration de X sur Y, alors π_n^f est canoniquement isomorphe au $n^{\text{ième}}$ groupe d'homotopie de la fibre au-dessus de x_0, et la suite exacte d'homotopie de f donne la suite exacte d'homotopie du fibré. Enfin, lorsque f est une application simpliciale de X dans le classifiant $\overline{W}(G)$ ([2]) d'un groupe simplicial G, le $n^{\text{ième}}$ groupe d'homotopie du fibré induit par f de W(G) est canoniquement isomorphe à π_n^f.

4. Si C désigne le foncteur qui fait correspondre à tout ensemble simplicial X le groupe simplicial C(X; G) des chaînes de X à coefficients dans G, le groupe $\pi_n^{C(f)}$ est défini et sera noté H_{n+1}^f. En tenant compte de l'isomorphisme ([2]) canonique de $\pi_n(C(X;G))$ et $H_n(X;G)$, la suite exacte d'homotopie de $C(f)$ donne *la suite exacte d'homologie de f* :

$$\to H_{n+1}(X;G) \to H_{n+1}(Y;G) \to H_{n+1}^f(G) \to H_n(X;G) \to \ldots$$

Dans le cas particulier où f est l'application identique d'un sous-ensemble simplicial X de Y, on retrouve naturellement la suite exacte d'homologie relative.

Considérons l'application i de X dans C(X) (c'est-à-dire le groupe simplicial des chaînes de X à coefficients entiers) qui fait correspondre à tout simplexe x.X la chaîne $1.x$; la suite exacte d'homotopie de i donne la suite exacte de J. H. C. Whitehead ([5]) :

$$\ldots \to \pi_{n+1}(X) \to H_{n+1}(X) \to \pi_n^i \to \pi_n(X) \to H_n(X) \to \ldots$$

5. Étant donné l'application simpliciale $f: X \to Y$, on se propose vu la suite exacte d'homotopie de f, de déterminer le groupe π_n^f comme élément de $\text{Ext}(\ker(n), \text{coker}(n+1))$, où $\ker(n)$ et $\text{coker}(n+1)$ designent respectivement le noyau et le conoyau des homomorphismes induits par f : $\pi_n(X) \to \pi_n(Y)$ et $\pi_{n+1}(X) \to \pi_{n+1}(Y)$. Pour simplifier, nous poserons $\pi_n(X) = \pi_n$ et $\pi_n(Y) = \pi'_n$.

Soient A et B deux groupes abéliens, m et n des entiers, $m > n$. Désignons par $K(A, n, B, m, \varkappa_n)$ le fibré de base $K(A, n)$, de fibre $K(B, m)$ et d'invariant d'Eilenberg-Mac-Lane ([3]) $\varkappa_n \in H^{m+1}(A, n, B)$. Soit p sa projection. Son $m^{\text{ième}}$ groupe de cohomologie à coefficients dans un groupe abélien G sera désigné par $H^m(\varkappa_n, G)$.

Lemme. — *Soit* E *un ensemble simplicial tel que* $\pi_i(E) = 0$ *pour* $0 < i \leq n-1$. *Les classes d'homotopie des applications de* E *dans* $K(A, n, B, m, \varkappa_n)$ *qui se projettent par p sur des applications homotopes à l'application constante, correspondent biunivoquement aux éléments de* $H^m(E, G)$.

Le $(n+1)^{\text{ième}}$ système de Postnikov de X est fibré sur le $(n-1)^{\text{ième}}$, la fibre ayant le type d'homotopie de $K(\pi_n, n, \pi_{n+1}, n+1, k_n(X))$, où $k_n(X)$ désigne le $n^{\text{ième}}$ invariant ([3]) d'Eilenberg-Mac-Lane de X. L'application f applique cette fibre sur la fibre correspondante de la décomposition de Postnikov de Y et détermine donc une application f_{n-1}^{n+1}, définie à une homotopie près, de $K(\pi_n, n, \pi_{n+1}, n+1, k_n(X))$ dans $K(\pi'_n, n, \pi'_{n+1}, n+1, k_n(Y))$. Le composé

des applications naturelles

$$K(\ker(n),\, n,\, \pi_{n+1},\, n+1,\, k_n^*) \longrightarrow K(\pi_n,\, n,\, \pi_{n+1},\, n+1,\, k_n(X)) \xrightarrow{f_{n-1}^{n+1}} K(\pi'_n,\, n,\, \pi'_{n+1},\, n+1,\, k_n(Y)) \to K(\pi'_n,\, n),$$

[où k_n^* est l'image de $k_n(X)$ par l'homomorphisme

$$H^{n+2}(\pi_n,\, n,\, \pi_{n+1}) \to H^{n+2}(\ker(n),\, n,\, \pi_{n+1})]$$

est homotope à l'application constante. Donc, en vertu du lemme, on obtient une classe bien déterminée $\eta_n^f \in H^{n+1}(k_n^*,\, \pi'_{n+1})$ qui est évidemment un invariant du type d'homotopie de f.

Soit μ_n^f l'image de η_n^f par l'homomorphisme canonique : $H^{n+1}(k_n^*,\, \pi'_{n+1}) \to H^{n+1}(k_n^*,\, \text{coker}(n+1))$. Ayant appliqué la formule des coefficients universels au groupe $H^{n+1}(k_n^*,\, \text{coker}\,(n+1))$, on peut montrer que μ_n^f se trouve en fait dans le sous-groupe identifié à $\text{Ext}(H_n(k_n^*),\, \text{coker}\,(n+1)) \approx \text{Ext}(\ker(n),\, \text{coker}\,(n+1))$ en vertu de l'isomorphisme canonique $H_n(k_n^*) \approx \ker(n)$.

Théorème I. — *Le groupe* π_n^f *est isomorphe à l'élément de* Ext (ker (n), coker ($n+1$)) *déterminé par la classe* η_n^f *(ou* μ_n^f*)*.

6. *Autre interprétation.* — Soient $(\xi_0,\, \xi_1\, \ldots,\, \xi_n) \in \prod_{n+1} \ker(n)$; d'après le théorème d'addition d'homotopie ([3]), il existe un simplexe x de dimension $n+1$ de X tel que $\partial_i \partial_j x = s_0^{n-1} x_0$ et $\{\partial_0 x\} = \xi_0,\, \ldots,\, \{\partial_i x\} = \xi_{i-1} + \xi_i,\, \ldots,\, \{\partial_{n+1} x\} = \xi_n$, où $\{\partial_i x\}$ désigne l'élément de π_n défini par $\partial_i x$. Si l'on suppose pour simplifier Y minimal, on a $\partial_i f(x) = s_0^n y_0$; ainsi $f(x)$ définit un élément de π'_{n+1}, donc ce coker ($n+1$), qui est en fait indépendant du choix de x. On a donc défini une application $f_{[n]} : \prod_{n+1} \ker(n) \to \text{coker}\,(n+1)$. Comme les éléments de $\prod_{n+1} \ker(n)$ ne sont autres que les simplexes de dimension $n+1$ de $K(\ker(n),\, n)$, on a ainsi défini une cochaîne, qui est même un cocycle, et qui détermine donc un élément $\varphi_n \in H^{n+1}(\ker(n),\, n,\, \text{coker}\,(n+1)) \approx \text{Ext}\,(\ker(n),\, \text{coker}\,(n+1))$.

Théorème II. — *Le groupe* π_n^f *est isomorphe à l'élément de* Ext (ker (n) coker ($n+1$)) *défini par* φ_n.

(1) L'auteur a profité de conversations avec A. Haefliger.

(2) H. Cartan, Séminaire 1956-1957, exp . 1.

(3) S. Eilenberg et S. Mac-Lane, *Ann. Math.*, 51, 1950, p. 514.

(4) J. C. Moore, *Algebraic Homotopy Theory*, Princeton, 1956, et Séminaire Cartan 1954-1955, exp. 19.

(5) J. H. C. Witehead, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 36, 1950, p. 55.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la caractérisation de la transformation de Fourier des distributions.* Note (*) de M. **Serge Vasilach**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Caractérisation de la transformation de Fourier des distributions à l'aide de la théorie des noyaux.

1. Les notations sont celles de L. Schwartz [1], [2], [3]. X^n, Y^n sont deux espaces numériques isomorphes à R^n, $n \geq 1$; $x = \{x_1, x_2, \ldots, x_n\}$ est un point de X^n; $y = \{y_1, y_2, \ldots, y_n\}$ un point de Y^n.

On sait [*voir* [2], théorème II, et [3], théorème des noyaux, p. 145] que

Théorème I. — *Toute application linéaire continue de $\mathcal{D}_y$ dans $\mathcal{D}'_x$ faible peut être définie par*

$$\mathrm{K}.\varphi_y = \int_{Y^n} \mathrm{K}_{xy}\varphi_y\,dy, \tag{1}$$

où $\mathrm{K}_{xy} \in \mathcal{D}'_{xy}$ est un noyau-distribution déterminé d'une manière unique.

2. Soit $\mathrm{K} \in \mathcal{D}'_{xy}$ un noyau quelconque définissant une application linéaire continue u de $\mathcal{D}_y$ dans $\mathcal{D}'_x$. Proposons-nous de déterminer le noyau K de telle sorte que l'application u vérifie la loi différentielle

$$\mathrm{K}\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial y_j} = (ix_j)(\mathrm{K}.\varphi) \qquad (j = 1, 2, \ldots, n), \tag{2}$$

quelle que soit $\varphi \in \mathcal{D}_y$.

Par définitions même des opérations définies par des noyaux, on a

$$\mathrm{K}\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial y_j} = -\frac{\partial \mathrm{K}}{\partial y_j}\cdot\varphi \qquad (j = 1, 2, 3, \ldots, n). \tag{3}$$

Donc le noyau K vérifie les relations différentielles

$$\frac{\partial \mathrm{K}}{\partial y_j} + ix_j\mathrm{K} = 0 \qquad (j = 1, 2, 3, \ldots, n). \tag{4}$$

Pour intégrer ces relations différentielles, posons

$$\mathrm{L} = \mathrm{L}_{xy} = \exp\left(i\sum_{j=1}^{n} x_j y_j\right)\mathrm{K}_{xy}. \tag{5}$$

Compte tenu de (4) on trouve

$$\frac{\partial \mathrm{L}}{\partial y_j} = 0 \qquad (j = 1, 2, 3, \ldots, n).$$

Donc L est une distribution de $\mathcal{D}'_{xy}$ qui ne dépend pas de y, soit

$$\mathrm{L} = \mathrm{L}_x = \mathrm{L}_x \otimes 1_y. \tag{6}$$

De (5) et (6) on tire

(7) $$K_{xy} = L_x \exp\left(-i\sum_{j=1}^{n} x_j y_j\right),$$

et la transformation définie par K est

(8) $$\varphi_y \to L_x \mathcal{F} \varphi,$$

$\mathcal{F}$ étant la transformation de Fourier définie par le noyau $\left(\sum_{j=1}^{n}(-ix_j y_j)\right)$.

On a ainsi démontré le

THÉORÈME II. — *Tout noyau $K_{xy} \in \mathcal{D}'_{xy}$ définissant une application linéaire continue $u : \mathcal{D}_y \to \mathcal{D}'_x$, qui vérifie la loi différentielle*

$$K \cdot \frac{\partial\varphi}{\partial y_j} = (ix_j)(K.\varphi) \qquad (j = 1, 2, 3, \ldots, n),$$

quelle que soit $\varphi \in \mathcal{D}_y$, est de la forme

$$K_{xy} = L_x \exp\left(-i\sum_{j=1}^{n} x_j y_j\right),$$

où L_x est une distribution de $\mathcal{D}'_{xy}$ qui ne dépend pas de y.

3. On sait par ailleurs [*voir* ([2]), p. 223-225] que si $\mathcal{A}$ est un espace de distributions faisant partie de l'ensemble Φ de tous les espaces permis ([4]) la connaissance de K détermine u sur $\mathcal{D}$ donc sur $\mathcal{A}$ puisque $\mathcal{D}$ est dense dans $\mathcal{A}$.

Donc toute application linéaire continue d'un espace de distributions dans un autre, si tous les deux appartiennent à Φ, est entièrement définie par un noyau K unique.

Un même noyau K est $\mathcal{A} \to \mathcal{B}$, pour une infinité de choix différents de $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$ dans Φ.

Ainsi, le noyau de Fourier $\exp\left(\sum_{j=1}^{n}(-ix_j y_j)\right)$ est $\mathcal{S} \to \mathcal{S}$, $\mathcal{S}' \to \mathcal{S}'$, $O_M \to O'_C$, $\mathcal{E}' \to (\exp O_M)$, $L^2 \to L^2$, etc.

De plus, si $\mathcal{F}$ est la transformation de Fourier définie par ce noyau et si δ_y est la mesure de Dirac sur Y^n, on a

(9) $$\mathcal{F}(\delta_y) = 1,$$

et

(10) $$\mathcal{F}\left(\frac{\partial T}{\partial y_j}\right) = (ix_j)(\mathcal{F}T) \qquad (j = 1, 2, 3, \ldots, n),$$

quelle que soit la distribution T faisant partie de l'un des espaces de distributions pour lesquelles la transformation $\mathcal{F}_T$ a un sens.

La relation (10) est la loi différentielle fondamentale dans la transformation de Fourier : $\mathcal{F}$ transforme les opérateurs de dérivation en opérateurs de multiplication.

4. Supposons qu'on puisse prolonger l'application linéaire u en une application linéaire continue de $\mathcal{E}'_y$ (espace des distributions à support compact) dans $\mathcal{D}'_x$; si, dans ce cas, on prend l'image de δ_y égale à 1, i.e. $L_x \mathcal{F}(\delta_y) = 1$, alors la relation (8) nous donne

$$\delta_y \to L_x \mathcal{F}(\delta_y) = 1.$$

Mais $\mathcal{F}(\delta_y) = 1$, donc $L_x = 1$.

On a par conséquent :

THÉORÈME III (Caractérisation de la transformation de Fourier par la loi différentielle). — *Le seul noyau* $K \in \mathcal{D}'_{xy}$ *définissant l'application linéaire faiblement continue* $u : \mathcal{E}'_y \to \mathcal{D}'_x$, *qui vérifie la loi différentielle*

$$K \cdot \left(\frac{\partial T_y}{\partial y_j} \right) = (ix_j)(K . T_y) \qquad (j = 1, 2, 3, \ldots, n), \tag{11}$$

quelle que soit $T_y \in \mathcal{E}'_y$, *et la condition*

$$K \delta_y = 1, \tag{12}$$

est le noyau de Fourier $\exp\left(\sum_{j=1}^{n} (-ix_j y_j) \right)$.

(*) Séance du 5 mai 1958.

(1) L. SCHWARTZ, *Théorie des distributions*, I, 2e éd., Paris, 1957, II, Paris, 1951.

(2) L. SCHWARTZ, *Proc. of the International Congress of Mathematics*, Cambridge, 1, 1950, p. 220-230.

(3) L. SCHWARTZ, *Journal d'Analyse mathématique*, 6, 1954-1955, p. 88-148.

(4) Sur la définition de l'ensemble, *voir* (2), p. 223-225.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Files d'attente. Loi de survie d'un intervalle à partir d'un instant quelconque*. Note de M. **MAURICE GIRAULT**, présentée par M. Georges Darmois.

On suppose une file d'attente où les services obéissent à une loi quelconque de fonction caractéristique $\varphi(z)$ et les arrivées forment un processus de Poisson. Lorsqu'un client se présente, le service en cours doit se prolonger pendant une durée V à partir de cet instant, la fonction caractéristique de V est

$$\varphi_V(z) = \frac{\varphi(z) - 1}{z\varphi'(0)}.$$

On rencontre en recherche opérationnelle (à propos des files d'attente) le problème suivant : l'axe de temps est divisé par un ensemble ordonné de points $\{A_i\}$ en une succession de segments aléatoires consécutifs $A_iA_{i+1} = u > 0$. Ces intervalles (durées de services qui se succèdent sans interruption) sont indépendants et obéissent tous à une même loi de fonction de répartition $F(u)$

et de fonction caractéristique $\varphi(z)$. On suppose que u admet un moment du premier ordre au moins. Un point M a une loi uniforme sur l'axe des temps (arrivée d'un client suivant un processus de Poisson). On s'intéresse à la loi de $V = MA_j \geq 0$ où $MA_j = \min_i [MA_i \geq 0]$.

Le point M tombe dans un segment de longueur x avec la probabilité

$$dP(x) = \frac{x\,dF(x)}{\int_0^\infty u\,dF(u)}$$

et la fonction caractéristique de X est $\varphi_X(z) = \varphi'_z/\varphi'_0$.

Le point M est alors uniformément réparti sur ce segment et V est uniformément réparti entre O et X. Il est alors bien connu que

$$(1) \qquad \varphi_V(z) = \frac{1}{z}\int_0^z \varphi_X(t)\,dt = \frac{\varphi(z) - 1}{z\varphi'(0)}.$$

Ce résultat, intéressant la Recherche Opérationnelle appelle quelques remarques.

1° Il ressort immédiatement de (1) que la loi γ_1 d'expression élémentaire $e^{-cu}\,c\,du$ est la seule pour laquelle la loi de survie (au sens pris ici) est identique à la loi *a priori*;

2° Si $\varphi(z)$ est la fonction caractéristique d'une variable aléatoire presque sûrement non négative et admettant un moment du premier ordre, alors l'expression (1) est une fonction caractéristique, la variable correspondante est presque sûrement non négative et à distribution unimodale;

3° Dans le même esprit on démontre le théorème suivant :

Si $\varphi(z)$ est la fonction caractéristique d'une variable aléatoire U *admettant un moment d'ordre k et si de plus l'une au moins des conditions suivantes est réalisée :*

a. k est pair;

b. U *est presque sûrement non négative;*

alors

$$\Phi(z) = \frac{\varphi_{(z)}^{(k-1)} - \varphi_{(0)}^{(k-1)}}{z\varphi_0^{(k)}}$$

est une fonction caractéristique.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Équations statistiques des gaz turbulents : énergie cinétique, énergie cinétique du mouvement macroscopique, énergie cinétique de la turbulence.* Note (*) de M. **Alexandre Favre**, présentée par M. Maurice Roy.

Les vitesses, masse spécifique, pression, énergie interne, forces de volume, viscosité, conductibilité peuvent être macroscopiquement variables et turbulentes. Les dissipations de l'énergie cinétique macroscopique en turbulence, et en chaleur, et de l'énergie cinétique de la turbulence en chaleur, sont explicitées. Les équations sont physiquement interprétables.

Équation de l'énergie cinétique. — Les équations de la masse, du mouvement, de l'énergie totale (24) et de l'énergie interne (36) ayant été précédemment exposées ([1]), en retranchant (36) de (24) et tenant compte de (37), on obtient une équation statistique de l'énergie cinétique $(1/2)\rho c^2$:

$$(38)\quad \frac{1}{2}\bar{\rho}\frac{DC^2}{Dt}+\frac{D}{Dt}\frac{1}{2}\overline{\rho c'^2}+\frac{1}{2}\overline{\rho c'^2}\frac{\partial V_\beta}{\partial x_\beta}+\frac{\partial}{\partial x_\beta}\frac{1}{2}\overline{\rho c'^2 v'_\beta}+\frac{\partial}{\partial x_\beta}V_\alpha\overline{\rho v'_\alpha v'_\beta}$$
$$=\overline{\rho X_\alpha}V_\alpha+\overline{\rho X_\alpha v'_\alpha}+\frac{\partial}{\partial x_\beta}V_\alpha\bar{p}_{\alpha\beta}+\frac{\partial}{\partial x_\beta}\overline{v'_\alpha p_{\alpha\beta}}-\Phi-\bar{\varphi}'+\bar{p}\frac{\partial V_\beta}{\partial x_\beta}+\overline{p\frac{\partial v'_\beta}{\partial x_\beta}},$$

en posant

$$\bar{\varphi}=\Phi+\bar{\varphi}',$$

tel que

$$(39)\quad \Phi=\bar{p}_{\alpha\beta}\frac{\partial V_\alpha}{\partial x_\beta}+\bar{p}\frac{\partial V_\beta}{\partial x_\beta},$$

Φ étant le taux de dissipation en chaleur par les forces moyennes de viscosité dans le mouvement M.

Ainsi

$$(40)\quad \bar{\varphi}'=\overline{p_{\alpha\beta}\frac{\partial v'_\alpha}{\partial x_\beta}}+\overline{p\frac{\partial v'_\beta}{\partial x_\beta}}$$

est le taux moyen de dissipation en chaleur par les forces de viscosité due à l'agitation turbulente.

Le premier membre de (38) est obtenu également en posant $\rho\xi=(1/2)\rho c^2$ dans (5). Il représente donc les vitesses moyennes de variation de l'énergie cinétique $(1/2)\rho c^2$ dues à : celle de l'énergie cinétique $(1/2)\bar{\rho}C^2+\overline{\rho}V_\beta \bar{v}'_\beta$ dans le mouvement M compte tenu des changements de volume M, celle de l'énergie cinétique $(1/2)\rho c'^2$ dans le mouvement M, dans les changements de volume M, la diffusion par la turbulence de l'énergie cinétique $(1/2)\rho c'^2$, et (24) de l'énergie cinétique $(1/2)\bar{\rho}C^2+\bar{\rho}V_\beta \bar{v}'_\beta$.

Le second membre correspond aux taux moyens : de travail des forces de volume dans le mouvement M, dans le mouvement turbulent, des forces de pression et viscosité dans le mouvement M, dans le mouvement turbulent, de dissipation en chaleur due au mouvement M, et au mouvement turbulent, de travail de la pression dans les changements de volume dus au mouvement M, et au mouvement turbulent.

Équation de l'énergie cinétique du mouvement macroscopique. — Multiplions par V_α et ajoutons les équations statistiques du mouvement M (11), d'où une équation d'énergie cinétique correspondant au mouvement macroscopique :

$$\frac{1}{2}\bar{\rho}\frac{DC^2}{Dt}=V_\alpha\overline{\rho X_\alpha}+V_\alpha\frac{\partial}{\partial x_\beta}(\bar{p}_{\alpha\beta}-\overline{\rho v'_\alpha v'_\beta})$$

que nous écrirons (39)

$$
(41)\qquad \frac{1}{2}\bar{\rho}\frac{DC^2}{Dt}+\frac{\partial}{\partial x_\beta}V_\alpha\overline{\rho v'_\alpha v'_\beta}=V_\alpha\overline{\rho X_\alpha}+\frac{\partial}{\partial x_\beta}V_\alpha\overline{p_{\alpha\beta}}
-\Phi+\bar{p}\frac{\partial V_\beta}{\partial x_\beta}+\overline{\rho v'_\alpha v'_\beta}\frac{\partial V_\alpha}{\partial x_\beta}.
$$

Le premier membre de (41) est obtenu en posant dans (5)

$$
\rho\xi=\frac{1}{2}\rho C^2+\rho V_\beta v'_\beta,
$$

que nous appellerons énergie cinétique du mouvement macroscopique. Il représente donc la vitesse moyenne de variation de cette énergie cinétique dans le mouvement M et les changements de volume M, et sa diffusion par la turbulence.

Le second correspond aux taux de travail dans le mouvement M des forces moyennes de volume, de pression et viscosité non dissipatives, des forces moyennes de viscosité qui dissipent cette énergie en chaleur (37), (39), de la pression moyenne dans les changements de volume M.

Le dernier terme correspond au taux moyen de dissipation de l'énergie cinétique du mouvement M, en $(1/2)\rho c'^2$ « énergie cinétique de la turbulence » ; on le retrouve changé de signe dans (44).

L'équation (41) s'écrit aussi (39), (14) :

$$
(42)\qquad \frac{1}{2}\bar{\rho}\frac{DC^2}{Dt}=V_\alpha\overline{\rho X_\alpha}-\frac{\partial}{\partial x_\beta}V_\alpha\overline{\rho v'_\alpha v'_\beta}+\overline{\rho v'_\alpha v'_\beta}\frac{\partial V_\alpha}{\partial x_\beta}
-\frac{2}{3}\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(V_\alpha\overline{\mu\frac{\partial v_\beta}{\partial x_\beta}}\right)+\frac{\partial}{\partial x_\beta}(V_\alpha\overline{\mu n_{\alpha\beta}})-\Phi-\frac{D\bar{p}}{Dt}+\frac{\partial\bar{p}}{\partial t},
$$

$$
(43)\qquad \Phi=\frac{1}{2}\overline{\mu n_{\alpha\beta}}N_{\alpha\beta}-\frac{2}{3}\overline{\mu\frac{\partial v_\beta}{\partial x_\beta}}\frac{\partial V_\beta}{\partial x_\beta},\qquad N_{\alpha\beta}=\frac{\partial V_\alpha}{\partial x_\beta}+\frac{\partial V_\beta}{\partial x_\alpha}.
$$

Lorsque $\rho=\text{Cte}$, $\mu=\text{Cte}$, $X_\alpha=0$, on retrouve l'équation donnée par Townsend [2], et son interprétation physique.

Équation d'énergie cinétique de la turbulence. — En retranchant l'équation statistique de l'énergie cinétique du mouvement M (41) de celle de l'énergie cinétique (38), nous obtenons une équation statistique d'énergie cinétique de de la turbulence.

$$
(44)\qquad \frac{D}{Dt}\frac{1}{2}\overline{\rho c'^2}+\frac{1}{2}\overline{\rho c'^2}\frac{\partial V_\beta}{\partial x_\beta}+\frac{\partial}{\partial x_\beta}\frac{1}{2}\overline{\rho c'^2 v'_\beta}
=\overline{\rho X_\alpha v'_\alpha}+\frac{\partial}{\partial x_\beta}\overline{v'_\alpha p_{\alpha\beta}}-\varphi'+\overline{p\frac{\partial v'_\beta}{\partial x_\beta}}-\overline{\rho v'_\alpha v'_\beta}\frac{\partial V_\alpha}{\partial x_\beta}.
$$

Le premier membre est obtenu également en posant dans (5) $\rho\xi=(1/2)\rho c'^2$. Il représente donc la vitesse moyenne de variation de l'énergie cinétique de la turbulence : dans le mouvement M, dans les changements de volume M, et par

diffusion turbulente. Le second correspond aux taux moyens de travail dans le mouvement d'agitation v' : des forces de volume, de pression et viscosité non dissipatives, des tensions de viscosité qui dissipent en chaleur l'énergie cinétique de la turbulence (37), (40), de la pression dans les changements de volume dus à la turbulence.

Le dernier terme correspond au taux moyen de production de l'énergie cinétique de la turbulence, par dissipation de l'énergie cinétique du mouvement M (41).

L'équation (44) s'écrit aussi (40) :

$$(45)\qquad \frac{D}{Dt}\,\frac{1}{2}\,\overline{\rho c'^2} + \frac{1}{2}\,\overline{\rho c'^2}\,\frac{\partial V_\beta}{\partial x_\beta} = \overline{\rho X_a v'_\alpha} - \frac{\partial}{\partial x_\beta}\,\frac{1}{2}\,\overline{\rho c'^2 v'_\beta} - \overline{\rho v'_\alpha v'_\beta}\,\frac{\partial V_\alpha}{\partial x_\beta}$$

$$- \frac{2}{3}\,\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left[\overline{v'_\alpha \mu\,\frac{\partial v_\beta}{\partial x_\beta}}\right] + \frac{\partial}{\partial x_\beta}\left[\overline{v'_\alpha \mu n_{\alpha\beta}}\right] - \overline{\varphi'} + \frac{D\overline{p}}{Dt} - \overline{\frac{dp}{dt}},$$

$$(46)\qquad \varphi' = \frac{1}{2}\,\overline{\mu n_{\alpha\beta} n_{\alpha\beta}} - \frac{2}{3}\,\overline{\mu\,\frac{\partial v_\beta}{\partial x_\beta}\,\frac{\partial v'_\beta}{\partial x_\beta}};\qquad n_{\alpha\beta} = \frac{\partial v'_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial v'_\beta}{\partial x_\alpha}.$$

Lorsque $\rho = \text{Cte}$, $\mu = \text{Cte}$, $X_\alpha = 0$, on retrouve l'équation donnée par Townsend [2], avec son interprétation physique.

(*) Séance du 12 mai 1958.

(1) A. Favre, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2527 et 2723.

(2) A. A. Townsend, *The structure of Turbulent Shear Flow*, Cambridge University Press, 1956, Cambridge.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Écoulement hypersonique d'un fluide parfait sur une plaque plane comportant un bord d'attaque d'épaisseur finie.* Note de M. **Jean-Pierre Guiraud**, présentée par M. Maurice Roy.

1. L'écoulement perturbé est limité par une onde de choc détachée; dans le voisinage du bord d'attaque, celle-ci est extrêmement intense, un saut d'entropie en résulte, qui se conserve indéfiniment en aval, et qui a une influence considérable dans une région à l'échelle de laquelle l'épaisseur, a, du bord d'attaque peut paraître infiniment petite. Les axes de coordonnées rectangulaires Ox et Oy sont liés à la plaque à la manière habituelle; des coordonnées curvilignes x_1 et x_2 sont également utilisées, les lignes $x_2 = \text{Cte}$ sont des lignes de courant dont les lignes $x_1 = \text{Cte}$ sont les trajectoires orthogonales, et l'on a $x_1 = x$, $x_2 = y$ en amont de l'onde de choc. Soit $L = a\lambda(M_\infty)$ la distance moyenne au bord d'attaque, d'un point de la plaque situé dans la zone étudiée; soit de même $d = a\tau(M_\infty)$ la distance moyenne à la plaque d'un point de l'onde de choc, toujours dans la même région. Le rapport $\sigma = \tau/\lambda$ donne l'ordre de grandeur de la pente des lignes de courant. Le domaine que nous

étudions est caractérisé par $M_\infty \gg 1$, $\sigma \ll 1$, $M_\infty \sigma = k = O(1)$. L'écoulement peut y être décrit à l'aide de la théorie hypersonique des petites perturbations de M. D. Van Dyke ([1]). Si l'on pose $x_1 = L\bar{x}_1$, $x_2 = d\bar{x}_2$ et que l'on désigne par p la pression, par ρ la masse spécifique, par S l'entropie spécifique, et par $\vec{V} = U(\vec{x}\cos\theta + \vec{y}\sin\theta)$ le vecteur vitesse, on obtient la représentation

$$(1)\quad \begin{cases} p \cong p_\infty k^2 \bar{p}(\bar{x}_1, \bar{x}_2), \quad \rho \cong \rho_\infty \bar{\rho}(\bar{x}_1, \bar{x}_2), \quad p(\rho)^{-\gamma} = p_\infty (\rho_\infty)^{-\gamma} \exp\left[\dfrac{S - S_\infty}{C_v}\right], \\ U \sim U_\infty, \quad \theta \simeq \sigma\bar{\theta}(\bar{x}_1, \bar{x}_2), \quad x \sim L\bar{x}_1, \quad y \simeq d\bar{y}(\bar{x}_1, \bar{x}_2). \end{cases}$$

Les fonctions $\bar{p}$, $\bar{\rho}$, $\bar{\theta}$, $\bar{y}$, vérifient un système d'équations aux dérivées partielles classique ([1]), que nous désignerons par $(\mathcal{E})$. Sur l'onde de choc $\bar{x}_2 = f(\bar{x}_1)$, les conditions de Rankine-Hugoniot, complétées par la condition

$$\bar{y}(\bar{x}_1, f(\bar{x}_1)) = f(\bar{x}_1),$$

forment un système de quatre conditions que nous désignerons par (Σ). Lorsqu'on étudie l'écoulement sur un obstacle comportant un bord d'attaque infiniment mince, il convient d'ajouter à $(\mathcal{E})$ et (Σ) des conditions (O) sur l'obstacle lui-même de manière à obtenir un problème aux limites correctement posé. Ici le système de conditions (O) fait défaut, car l'obstacle, qui se trouve à $\bar{x}_2 = 0$, n'est pas dans le domaine de validité de la représentation (1). Ceci résulte d'une analyse du passage à la limite qui conduit à (1); mais, du point de vue physique, ceci est très clair : le voisinage de $x_2 = 0$ correspond à des lignes de courant qui ont traversé une onde de choc extrêmement intense. Pour obtenir le système de conditions tenant lieu de (O) il est nécessaire de faire une étude spéciale de ce voisinage de $\bar{x}_2 = 0$, lequel nous désignerons sous le nom de couche interne. La température et le gradient d'entropie transversal y sont très grands, la masse spécifique et le gradient de pression transversal y sont très faibles. L'ensemble de l'écoulement doit être ainsi traité par la méthode de S. Kaplun ([2]).

2. L'étude de la couche interne repose, conformément aux idées de S. Kaplun et P. A. Lagerstrom ([3]), sur l'existence de deux fonctions $\delta_1(M_\infty, k)$ et $\delta_2(M_\infty, k)$ vérifiant $\delta_1 \ll \delta_2$ et telles que, si $S(x_2)$ désigne la répartition d'entropie le long de l'onde de choc, on ait

$$(2)\quad \int_{a\delta_1}^{a\delta_2} \exp\left[\frac{S(x_2) - S_\infty}{C_v}\right] dx_2 \ll \int_0^{a\delta_2} \exp\left[\frac{S(x_2) - S_\infty}{C_v}\right] dx_2.$$

Pour étudier la couche interne, on introduit alors une fonction $\delta(M_\infty, k)$ vérifiant, $\delta_1 \ll \delta \ll \delta_2$, et l'on pose $x_1 = Lx_1 = L\zeta_1$, $x_2 = a\tau\bar{x}_2 = a\delta\zeta_2$. Cela conduit à la représentation

$$(3)\quad p \simeq p_\infty k_2 \varpi(\zeta_1), \quad \theta \simeq \sigma\chi(\zeta_1) A(\zeta_2), \quad y \simeq a\tau h(\zeta_1) A(\zeta_2), \quad x \simeq a\lambda\zeta_1,$$

valable pour $0 \leq \zeta_2 < +\infty$, alors que la représentation (1) était valable pour

$0 \leq \bar{x}_2 \leq f(x_1)$. La fonction $A(\zeta_2)$ est définie par

(4) $$A(G_2)\int_0^{a\delta_2} \exp\left[\frac{S(x_2)-S_\infty}{C_\nu}\right] dx_2 = \int_0^{a\delta\zeta_2} \exp\left[\frac{S(x_2)-S_\infty}{\gamma C_\nu}\right] dx_2,$$

et l'on a d'après (2), $A(\infty)=1$. Entre les fonctions $\varpi(\zeta_1)$, $h(\zeta_1)$ et $\chi(\zeta_1)$, on trouve les relations

(5) $$\chi(\zeta_1) = \frac{d\,h(\zeta_1)}{d\zeta_1}, \qquad [\varpi(\zeta_1)]^{\frac{1}{\gamma}}\, h(\zeta_1) = 1.$$

La technique de Kaplun et Lagerstrom permet d'effectuer le raccord entre les deux couches; cela conduit aux conditions suivantes, qui, avec ($\mathcal{E}$) et (Σ), forment un problème aux limites bien posé,

(Ω) $$[\bar{p}(\bar{x}_1, 0)]^{\frac{1}{\gamma}}\, \bar{y}(\bar{x}_1, 0) = 1, \qquad \bar{\theta}(\bar{x}_1, 0) = \frac{d}{d\bar{x}_1}\left\{[\bar{p}(\bar{x}_1, 0)]^{-\frac{1}{\gamma}}\right\}.$$

3. Le problème aux limites ($\mathcal{E}$), (Σ), (Ω), est trop difficile pour pouvoir être abordé dans toute sa généralité. Une première méthode d'approche consiste à essayer un développement suivant les puissances de $1/k^2$. Le premier terme d'un tel développement conduit aux solutions semblables de L. Lees et T. Kubota ([4]), correspondant à une onde de choc de la forme $y = \alpha x^n$. Lorsque l'on écrit formellement (Ω) l'on obtient $n = 2/(\gamma+2)$. Mais, l'attention de l'auteur a été attirée par L. Lees sur le fait qu'il est impossible de satisfaire simultanément à (Σ) et à (Ω), dans le cadre de ses solutions semblables, lorsque $n < 2/3$, de sorte que la méthode précédente, bien que séduisante, doit être écartée pour des raisons d'ordre purement mathématique. Une seconde méthode consiste à utiliser l'approximation newtonienne de J. D. Cole ([5]) qui correspond à $\gamma - 1 \ll 1$, $k \gg 1$, $(\gamma-1)k^2 = O(1)$. Cela conduit à $\bar{y}(\bar{x}_1, 0) \simeq \bar{y}(\bar{x}_1, f(\bar{x}_1)) = f(\bar{x}_1)$, $\bar{p}(\bar{x}_1, 0) \simeq f'^2 + ff''$, de sorte qu'il vient pour déterminer $f(\bar{x}_1)$, d'après (Ω), avec $\gamma = 1$

(6) $$f(f'^2 + ff'') = 0.$$

Ainsi, $f(\bar{x}_1)$ est proportionnel à $(\bar{x}_1)^{2/3}$ et, si l'on revient à des variables physiques, l'on obtient pour l'onde de choc et pour la pression sur la plaque plane, les représentations

(7) $$\frac{y}{a} \simeq \left(\frac{9}{2}\right)^{\frac{1}{3}} k\lambda M_\infty^{-1}\left(\frac{x}{a\lambda}\right)^{\frac{2}{3}}, \qquad \frac{p}{p_\infty} \simeq \left(\frac{2}{9}\right)^{\frac{1}{3}}\left(k^2\frac{x}{a\lambda}\right)^{-\frac{2}{3}}.$$

Désignons par $\operatorname{tg}\beta$ la pente de l'onde de choc, et posons $\xi = M_\infty \sin\beta$. Soit $R(\xi)$ le rayon de courbure de l'onde de choc. Soit $\tilde{R}(\xi)$ une fonction qui coïncide avec $R(\xi)$ sur la portion de l'onde de choc qui correspond à la couche interne, et qui prolonge $R(\xi)$ en une fonction bornée sur le reste de l'onde de choc. Dans ces conditions, l'analyse qui conduit à (3) fournit l'expression sui-

vante de λ

$$(8)\qquad \lambda(M_\infty, k) = (\gamma+1)(\gamma-1)^{-1} M_\infty k^{-3} \int_0^1 \xi \tilde{R}(\xi)(1-\xi^2)^{-\frac{1}{2}} \exp\left[(\gamma-1)\frac{M_\infty \xi}{\gamma}\right] d\xi.$$

Une borne inférieure de λ est obtenue en faisant $\tilde{R}(\xi) = 1$; l'on peut en déduire que, pour $M_\infty = 20$ la pression sur une plaque plane est de l'ordre de 9 fois la pression ambiante à une distance du bord d'attaque qui est supérieure à 600 fois l'épaisseur de ce dernier. Des effets de cette importance avaient déjà été signalés par A. G. Hammit et S. M. Bogdonnoff (6).

(1) *N. A. C. A.*, Rep. 1194.
(2) *Z. A. M. P.*, 5, fasc. 2, p. 95-180.
(3) *J. Math. Mech.*, 6, nº 5, p. 585-593.
(4) *J. A. S.*, mars 1957.
(5) *J. A. S.*, juin 1957.
(6) *J. A. S.*, février 1956.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Sur la formation d'ondes sonores, au cours d'essais de traction, dans des éprouvettes métalliques.* Note (*) de MM. **John Barry Lean, Jean Plateau, Claude Bachet** et **Charles Crussard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans l'acier doux, des ondes sonores sont émises lors de la formation des bandes de Lüders ou des ondes de déformation plastique correspondant au phénomène Portevin-Le Chatelier. Les ruptures fragiles survenant à froid sans allongement appréciable sont précédées d'ondes sonores identiques.

Nous avons cherché à mettre en évidence la formation éventuelle d'ondes sonores, au cours de la traction d'éprouvettes en acier extra-doux, à 0,05 % de carbone. Ces essais de traction étaient effectués à des températures comprises entre + 200 et — 196° C sur une machine à anneau dynamométrique, modifiée pour que la mise en charge fût bien silencieuse. Les ondes sonores se produisant dans l'éprouvette étaient détectées au moyen d'un cristal de titanate de baryum lié mécaniquement à l'éprouvette et suivi d'un amplificateur, dispositif construit (1) par MM. Bibring et Sebilleau (2), qui l'ont mis à notre disposition pour nos essais. Au cours de chaque essai, en plus de la courbe effort-déformation, on enregistrait, en fonction du temps, les variations de la charge ainsi que celles du signal de sortie de l'amplificateur; la plus grande vitesse de déroulement du papier de l'enregistreur permettait d'apprécier un temps de 0,2 ms environ. Les figures 1*a* à 1*d* montrent des exemples des résultats obtenus.

Limite élastique et bandes de Piobert-Lüders. — Au cours d'un essai de

traction, des ondes sonores prennent naissance dans l'éprouvette *avant* la limite élastique supérieure. Elles débutent alors que la contrainte est inférieure à la limite élastique supérieure d'environ 4 kg/mm² dans un essai à 20° C (*fig.* 1*a*) et de 8 kg/mm² dans un essai à — 196° (*fig.* 1 *b*). Dans le palier, la charge présente généralement de petites variations irrégulières; les zones où la charge baisse sont toujours *annoncées* par un train d'ondes sonores (*fig.* 1 *a*).

Nous avons rapproché ces observations du mode de formation des bandes de Lüders, qui comporte trois phases :

1° Formation d'un « germe » qui croît lentement jusqu'à atteindre une dimension critique [3];

2° Croissance *très rapide*, à partir de ce germe, d'une bande déformée, qui envahit la quasi-totalité de la section de l'éprouvette. Au cours de sa progression cette bande a la forme d'un coin, et c'est l'effet de concentration des contraintes au fond de ce coin qui cause la rapidité de la progression [3]. Si cette bande est mince (*fig.* 2), cette phase ne s'accompagne ni d'un allongement d'ensemble de l'éprouvette, ni d'une baisse de charge répérables sur la courbe de traction;

3° Croissance transversale de la bande précédente, au cours de laquelle l'éprouvette s'allonge sensiblement; cette croissance, d'abord rapide et accompagnée d'une chute de charge, se ralentit ensuite du fait même de cette chute.

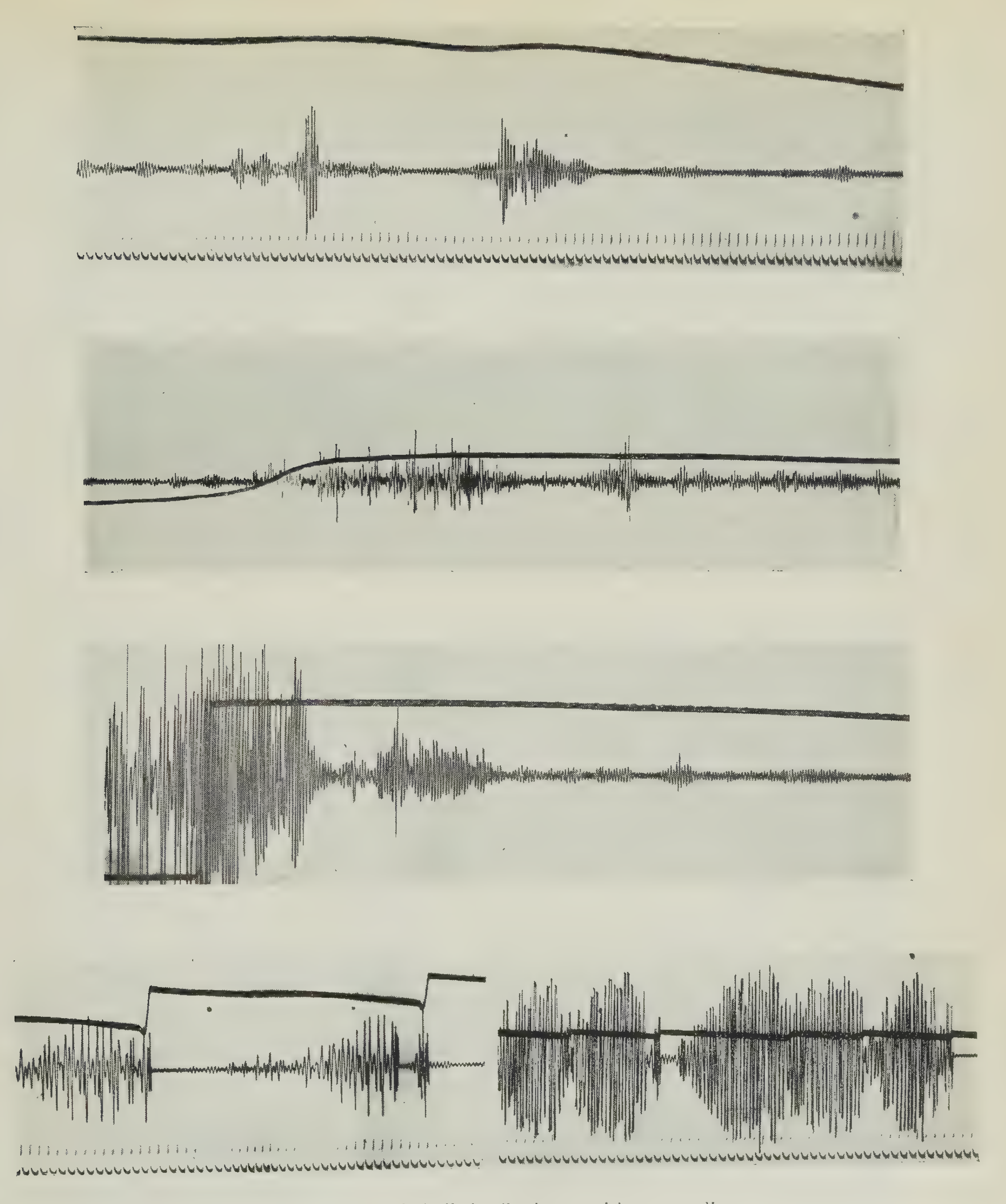
Pendant le palier, il se forme le plus souvent, de temps à autre, de nouvelles bandes en avant de la zone déjà déformée (*fig.* 2).

Les ondes sonores, qui précèdent les chutes de charge, *correspondent donc vraisemblablement à la deuxième phase de la croissance des bandes de Lüders.* Ce résultat est valable, que l'essai de traction ait lieu à 20° C ou à — 196° C.

Au cours de la consolidation qui suit le palier, aucun bruit ne se produit. De même, nous n'avons observé d'ondes sonores ni au début, ni au cours de la déformation plastique d'une éprouvette de duralumin, la courbe de traction ne présentant pas de décrochement.

Rupture fragile. — A — 196° C, pour certaines vitesses d'allongement, une rupture fragile peut survenir au cours de la baisse qui suit la limite élastique supérieure, ou bien au cours de la montée quasi-élastique qui précède : dans les deux cas, on observe, quelques dixièmes de seconde avant la rupture, des ondes sonores analogues à celles qui se produisent avant la limite élastique supérieure (*fig.* 1 *c*). Nous en déduisons que, dans les conditions de nos essais, *même lorsque la rupture se produit avant que l'éprouvette ne subisse un allongement plastique visible sur la courbe de traction, elle est précédée par la formation de bandes de Lüders.*

Enfin, lorsque la rupture fragile survient après une déformation plus



a. Essai de traction à 20°C. Passage de la limite élastique supérieure et palier.
b. Essai de traction à —196°C. Passage de la limite élastique supérieure.
c. Essai de traction à —196°C. Rupture fragile à la limite élastique supérieure. L'amplification des ondes sonores est deux fois plus grande que sur les figures *a* et *b*.
d. Essai de traction à 175°C, dans la zone où se manifeste le phénomène Portevin-Le Châtelier.
à droite : zone prise dans le palier.
à gauche : zone prise vers la fin de la courbe de consolidation.
L'amplification des ondes sonores est dix fois plus faible que sur les figures *a* et *b*.

Fig. 1. — Enregistrement des courbes charge-temps et signal de sortie de l'amplificateur-temps. Le temps croît *de la droite vers la gauche*. L'échelle des temps, indiquée par des signaux distants de 1/50e de seconde sur certaines courbes, est la même sur toutes les courbes.



Fig. 2. — Photographie de la surface d'une éprouvette d'acier doux ayant subi un allongement moyen de 1,5 % environ. Bandes de Piobert-Lüders. (× 1.)

Fig. 3. — Microfractographie de la surface de rupture d'une éprouvette d'acier doux rompue par traction à 175°C. (× 5 000.)

importante, la chute de la charge est précédée d'un train d'ondes sonores très bref se produisant au plus 2/100 de seconde avant la rupture. Dans ce cas, nous pensons que ces ondes sont liées à la formation de fissures internes subcritiques dans l'éprouvette.

Ruptures ductiles. — Lorsque la rupture est ductile, avec amorçage interne, la chute de charge qui accompagne la rupture est précédée de bruits qui se produisent au plus quelques centièmes de seconde auparavant. Ces bruits peuvent correspondre à la formation, dans l'axe de l'éprouvette, d'une fissure qui se propage d'abord lentement. Le temps indiqué est un maximum : il est d'autant plus petit que la section restante de l'éprouvette, au moment de la rupture, est plus faible. Ces résultats sont également valables pour la rupture ductile du duralumin.

Si la rupture se produit entièrement en biseau, par cisaillement, la baisse de charge se produit brutalement, et n'est précédée d'aucun bruit. Nous avons vérifié par microfractographie que, dans ce cas, le faciès de la cassure est constitué de cupules très allongées (*fig.* 3), ce qui traduit une vitesse de propagation de la rupture très élevée (rupture adiabatique de Zener) et explique que le dispositif utilisé ne permette de déceler aucun bruit avant la baisse de charge. Nous avons observé ce type de rupture dans le domaine de température où se manifeste le phénomène Portevin-Le Chatelier, non seulement dans des éprouvettes d'acier doux, mais aussi dans des éprouvettes d'acier contenant 4,6 % de silicium et 0,04 % de carbone.

Phénomène Portevin-Le Chatelier. — Dans ces deux aciers nous avons également étudié les bruits — d'ailleurs audibles sans amplificateur — qui se produisent lorsque se manifeste, sur les courbes de traction, le phénomène Portevin-Le Chatelier. A chaque baisse brutale de la charge correspond un train d'ondes sonores).

Pour l'acier doux (*fig.* 1*d*), à 175°C et pour une vitesse d'allongement de 6.10^{-3} par seconde, aux allongements faibles, on observe des hachures de faible amplitude, mais de fortes ondes sonores, qui débutent quelques centièmes de seconde avant la baisse de charge correspondante; pour les allongements élevés, au contraire, l'amplitude des hachures est grande, celle des ondes sonores est faible et la baisse de charge coïncide, à la précision de nos mesures, avec le début de l'onde sonore. De même, sur l'acier au silicium, à 200° C, on constate que les ondes sonores de grande amplitude correspondent à des hachures peu marquées sur la courbe de traction et l'on observe même des ondes sonores sans qu'aucune baisse de charge ne soit visible.

Nous pensons que *les ondes sonores accompagnent l'onde de déformation plastique qui entraîne la baisse de charge correspondant à chaque hachure.* Cette onde plastique se propagerait comme une bande de Lüders, et c'est aussi la deuxième phase de la propagation qui produirait le bruit : l'inten-

sité de l'onde sonore serait liée à la vitesse de propagation de l'onde plastique dans cette phase.

Nous avons donc une série d'observations expérimentales qui indiquent que des ondes sont émises lorsque s'étend une zone déformée localement ou une fissure. La vitesse de progression élevée de la pointe de cette zone est telle qu'on peut la comparer à une onde de choc, qui émet à son tour des ondes sonores. Ces phénomènes sont à rapprocher de la croissance des aiguilles de martensite, qui a été analysée par l'un de nous (4) à l'aide d'une théorie qui s'applique fort bien ici.

(*) Séance du 28 avril 1958.

(1) A l'Office National de la Recherche Aéronautique.

(2) H. Bibring et F. Sebilleau, Communication à la Société française de Métallurgie, octobre 1957.

(3) A. H. Cottrell, *Congrès Solvay*, 1951, p. 487.

(4) C. Crussard, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2313.

AÉROTHERMIQUE. — *Sur le transfert de chaleur par convection dans les tubes à hautes températures*. Note (*) de MM. **Jacques Lachnitt** et **Marcel Olivier**, présentée par M. Gustave Ribaud.

1. Le refroidissement des piles atomiques pose des problèmes de transfert de chaleur intense entre un conduit à température élevée et un fluide circulant à l'intérieur.

Le calcul du nombre de Margoulis par les formules usuelles de Colburn nous a donné des valeurs supérieures à nos résultats expérimentaux d'environ 30 %.

Il nous a paru nécessaire de rechercher une expression du nombre de Margoulis donnant une meilleure prévision du transfert de chaleur.

Nous avons décomposé le problème en deux parties : d'une part recherche d'une loi de frottement, d'autre part choix d'une forme d'analogie entre le frottement et le transfert de chaleur.

2. La loi de frottement adoptée est celle de Prandtl-Karman :

$$\frac{1}{\sqrt{C_f}} = -0,4 + 4 \lg \mathrm{Re} \sqrt{C_f}.$$

Cette loi est valable en écoulement incompressible et sans transfert de chaleur.

Dans le domaine couvert par nos essais, c'est-à-dire pour des nombres de Reynolds compris entre 35 000 et 300 000 et des températures de paroi allant de 900 à 1 100° C, cette formule peut être linéarisée et s'écrit alors :

$$(C_f) = 0,056\ \mathrm{Re}^{-0,22}.$$

D'après certains auteurs américains [1], la loi de Prandtl peut être étendue aux essais avec transfert de chaleur portant sur un gaz, à la condition de rapporter le coefficient de frottement et le nombre de Reynolds à des quantités calculées à la température du film laminaire

$$T_f = \frac{T_m + T_p}{2}.$$

Si l'on affecte respectivement de l'indice p et de l'indice m les conditions existant dans l'écoulement turbulent et dans le film laminaire, on obtient alors

$$(1) \qquad (C_f)_m = 0{,}056\,(\mathrm{Re})_m^{-0{,}22}\left(\frac{\rho_f}{\rho_m}\right)^{0{,}78}\left(\frac{\mu_m}{\mu_f}\right)^{-0{,}22}.$$

3. Pour passer à l'étude thermique nous utilisons la relation d'analogie de Reynolds entre le nombre de Margoulis et le coefficient de frottement

$$(M_s)_m = \frac{(C_f)_m}{2 - 2(1 - P_r)\dfrac{V_i}{V_\infty}}$$

valable en écoulement incompressible et sans transfert de chaleur.

Dans cette expression, V_i désigne la vitesse à la frontière entre la sous-couche limite laminaire et la couche turbulente, et V_∞ la vitesse à la frontière de la couche limite.

Des données expérimentales obtenues en écoulement incompressible montrent que $V_i/V_\infty = 11{,}5\sqrt{C_f/2}$. Mais ρ, constant en écoulement incompressible, varie en compressible. Étant donné que la sous-couche limite laminaire est limitée à une étroite région où les vitesses sont faibles, il semble raisonnable d'étendre cette valeur de V_i/V_∞ à l'écoulement compressible pourvu que C_f soit calculé en prenant P à la température de la paroi. Ceci permet d'écrire

$$(M_s)_m = \frac{(C_f)_m}{2 - 5\sqrt{(C_f)_m \dfrac{T_p}{T_m}}},$$

où T_p désigne la température de la paroi interne du tube.

Cette formule s'écrit en introduisant pour $(C_f)_m$ l'expression (1) donnée ci-dessus

$$(2) \qquad (M_s)_m = \frac{0{,}056\,\mathrm{Re}_m^{-0{,}22}\left(\dfrac{T_m}{T_f}\right)^{0{,}78}\left(\dfrac{\mu_m}{\mu_f}\right)^{-0{,}22}}{2 - 5\sqrt{0{,}056\,\mathrm{Re}_m^{-0{,}22}\left(\dfrac{T_m}{T_f}\right)^{0{,}78}\left(\dfrac{\mu_m}{\mu_f}\right)^{-0{,}22}\dfrac{T_p}{T_m}}}.$$

La valeur de la viscosité dynamique est obtenue par la formule de Sutherland qui s'écrit pour l'air

$$\frac{\mu}{\mu_0} = \frac{T_0 + 120}{T + 120}\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}}.$$

4. Nous avons vérifié cette méthode de calcul sur des essais effectués dans les conditions suivantes :

Le tube échangeur était un tube d'inconel de 1 m de longueur, de 0,01 m de diamètre, soumis par effet Joule à un flux de chaleur constant sur toute sa longueur.

L'air utilisé comme fluide de refroidissement présentait les caractéristiques suivantes à l'entrée du tube.

$$p = 550 \text{ pz},$$
$$80 < V < 100 \text{ m/s},$$
$$T = 225^\circ\text{C},$$

La température maximum de la paroi variait entre 900 et 1100°C.

Pour le calcul des pertes, le tube était entouré d'un calorifuge aussi étanche que possible dont on évaluait la convection libre par la mesure des températures de sa surface extérieure.

On n'a effectué aucune correction de compressibilité due à la vitesse, le nombre de Mach ne dépassant pas 0,3.

5. La méthode de calcul exposée ici fait apparaître que non seulement le nombre de Margoulis M_s et le coefficient de frottement C_f mais aussi leur rapport dépendent des températures T_m et T_p du fluide et de la gaine.

Les approximations sur lesquelles se fondent ces formules en limitent l'emploi à la zone expérimentée et il serait imprudent d'en faire usage dans des conditions où les transferts thermiques seraient d'activité plus modeste.

(*) Séance du 12 mai 1958.

(1) HUMBLE, LOWDERMILK et DESMON, *N. A. C. A*, TR 1020.

MÉCANIQUE STATISTIQUE. — *Étude de la généralisation quantique de l'équation de Boltzmann.* Note de M. **JACQUES YVON**, transmise par M. Francis Perrin.

L'équation de Boltzmann de la théorie cinétique des gaz est généralisée dans un cadre quantique. La déduction repose sur l'hypothèse traditionnelle du chaos moléculaire. Le formalisme utilise les opérateurs de la théorie des rencontres des deux particules.

Une généralisation quantique de l'équation de Bolzmann, théorie cinétique des gaz peu denses, a été donnée par Uehling et Uhlenbeck (1). Mori et Ono (2) en ont donné une déduction qui repose sur l'hypothèse des phases arbitraires dans l'état initial.

L'hypothèse du chaos moléculaire, au sens de Boltzmann, conduit à une équation un peu différente. La méthode employée dérive de celle qui a servi à décrire la diffusion d'un petit projectile dans un thermostat (3). Ici le problème s'avère d'ailleurs encore plus direct.

Les opérateurs densités μ_1 à une particule et μ_{12} à deux particules évoluent suivant les équations suivantes ([4])

$$(1)\qquad \begin{cases} i\dfrac{\partial}{\partial t}\mu_1 = H_1\mu_1 - \mu_1 H_1 + T_2(W_{12}\mu_{12} - \mu_{12}W_{12}), \\ i\dfrac{\partial}{\partial t}\mu_{12} = H_{12}\mu_{12} - \mu_{12}H_{12} + T_3[(W_{13}+W_{23})\mu_{123} - \mu_{123}(W_{13}+W_{23})]. \end{cases}$$

On suppose maintenant que les interactions sont à courte portée. Le principe de localisation ([5]) entraîne que les traces ne font intervenir que de faibles régions de l'espace : il en résulte, par ce que la densité est modérée, que les traces T_2 ou T_3, sont relativement peu importantes.

Négligeons-les donc en première approximation. Posons

$$U_1 = e^{-iH_1 t}, \qquad U_{12} = e^{-iH_{12}t}.$$

Il vient

$$\mu_1(t) \approx U_1\mu_1(0)U_1^{-1},$$
$$\mu_{12}(t) \approx U_{12}\mu_{12}(0)U_{12}^{-1}.$$

Nous formulons maintenant l'hypothèse qu'il n'y a aucune corrélation entre les particules à l'instant $t=0$ ou du moins qu'il n'y a pas d'autre corrélation que celle imposée par la nature des particules, bosons $\varepsilon = +1$ ou fermions $\varepsilon = -1$. Cette hypothèse s'écrit ([6])

$$(2)\qquad \mu_{12}(0) = (1+\varepsilon P_{12})\,\mu_1(0)\,\mu_2(0).$$

Il nous est alors possible d'exprimer $\mu_{12}(t)$ en fonction de $\mu_1(t)$ et de $\mu_2(t)$:

$$\mu_{12}(t) \approx U_{12}U_1^{-1}U_2^{-1}(1+\varepsilon P_{12})\,\mu_1(t)\,\mu_2(t)U_1U_2U_{12}^{-1}.$$

Pour continuer, il est essentiel de supposer que l'opérateur

$$U_{12}U_1^{-1}U_2^{-1}$$

tende vers une limite quand le tend t est suffisamment grand. Désignons cette limite par Ω_{12}. Notre résultat s'écrit

$$(3)\qquad \mu_{12} = \Omega_{12}(1+\varepsilon P_{12})\,\mu_1\mu_2\Omega_{12}^{-1}.$$

Dans le cas d'un gaz peu dense, ce résultat est assez précis pour être incorporé dans le terme de rencontre de l'équation (1). On obtient ainsi l'équation cherchée :

$$(4)\qquad i\frac{\partial}{\partial t}\mu_1 = H_1\mu_1 - \mu_1H_1 + T_2(1+\varepsilon P_{12})[W_{12}\Omega_{12}\mu_1\mu_2\Omega_{12}^{-1} - \Omega_{12}\mu_1\mu_2\Omega_{12}^{-1}W_{12}].$$

La déduction repose sur une hypothèse de chaos moléculaire : cette hypothèse est exprimée par l'équation (2). Ici cette hypothèse n'est demandée que pour l'instant initial, contrairement à ce qui a lieu dans le cas du traitement classique habituel de l'équation de Boltzmann. La formule (3) qui n'entraîne

de corrélations qu'entre particules voisines, maintient pratiquement à tout instant le chaos moléculaire.

La présente déduction n'est qu'une esquisse. Seules des approximations plus poussées permettraient d'aller au fond du problème. Mais il est permis de penser que la validité de l'équation (4), pour le domaine de densité auquel s'applique l'équation de Boltzmann classique, n'en serait pas modifiée.

Le terme de choc de l'équation de Uehling et Uhlenbeck est trilinéaire vis-à-vis de la fonction de répartition en phase, tandis que le terme de choc de l'équation (4) est bilinéaire vis-à-vis de l'opérateur densité. Il y a donc une différence foncière entre ces deux équations, indépendamment des questions de formalisme. De plus, l'équation (4) est plus rigoureusement quantique. Cette différence, qui ne joue peut-être pas beaucoup dans les domaines où l'équation de Uehling et Uhlenbeck a été appliquée, méritera un examen détaillé.

(1) E. A. Uehling et G. E. Uhlenbeck, *Phys. Rev.*, 43, 1933, p. 552.
(2) H. Mori et S. Ono, *Progress of Theoretical Physics*, 8, 1952, p. 327.
(3) J. Yvon, *Nuclear Physics*, 5, 1958, p. 150 (§ 8).
(4) Pour les notations, *cf.* J. Yvon, *Nuclear Physics*, 4, 1957, p. 1.
(5) Référence (3), § 2.
(6) Référence (3), p. 8.

RADIO-ASTRONOMIE. — *Sur les dimensions des sources des sursauts de rayonnement solaire sur ondes centimétriques*. Note (*) de M. **Mukul Ranjan Kundu**, présentée par M. André Danjon.

Des mesures de dimension des sources des sursauts faites avec un interféromètre ont permis de préciser la classification des sursauts, de suivre leur évolution en dimension et d'estimer leur température équivalente.

En nous basant sur des observations faites en 1956-1957 avec un interféromètre décrit précédemment (1), nous avons fait une étude systématique des dimensions des sources des sursauts du rayonnement solaire sur la longueur d'onde 3 cm. Il n'existe jusqu'à présent aucune mesure de dimensions des sursauts sur aucune longueur d'onde, sauf des mesures très récentes de Wild (2) sur ondes métriques.

Classification. — On sait (3), (4) que les sursauts sur ondes très courtes présentent essentiellement au moins trois aspects distincts :

Type a, le sursaut simple le plus typique d'une durée de l'ordre de quelques minutes;

Type b, le « post-burst » qui se présente comme une augmentation d'intensité, qui suit immédiatement le sursaut de type *a* et dure plus longtemps que lui ;

Type c, le « gradual rise and fall » qui se présente comme une augmentation relativement faible et graduelle de l'intensité, suivie d'une diminution également assez lente. La durée totale de ce phénomène est supérieure à celle des sursauts de type *a*.

Nos mesures ont permis de distinguer trois autres types de sursauts :

— De grands sursauts assez rares qui se produisent en même temps que les sursauts de type IV sur ondes métriques ([5]) (par exemple les 16 et 20 novembre 1956, les 1er et 3 juin 1957, 3 mars 1958), et sont sans doute de même nature ([6]) ;

— Des sursauts doubles, bien caractérisés, dont les deux composantes se suivent à 1 mn d'intervalle environ, et possèdent des caractéristiques (durée, intensité, dimension) très voisines ;

— Nous avons de plus confirmé l'existence réelle de sursauts de très faible intensité déjà signalés sur 10 cm par A. E. Covington dont les mesures ne permettaient pas d'affirmer l'origine solaire.

Dimensions. — Pendant toute la durée d'un sursaut, l'interfrange de l'interféromètre ne varie pratiquement pas et la mesure de la visibilité des franges observées permet de calculer une dimension effective de la source du sursaut ([7]) et d'étudier éventuellement les variations de cette dimension au cours du phénomène à condition de lui supposer une structure régulière.

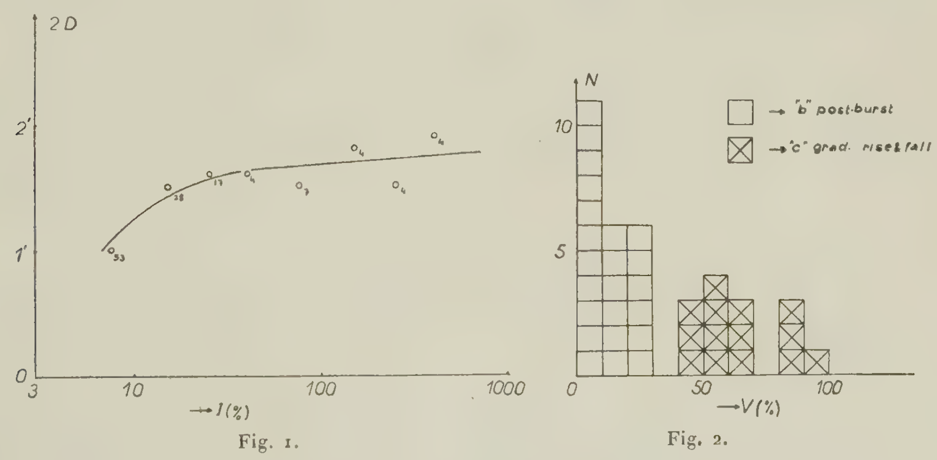


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Diamètre moyen (2D) des sursauts en fonction de leur intensité maximum (I). 2D est exprimé en minutes d'arc et I en pourcentage du rayonnement global du soleil. Les nombres des sursauts qui entrent dans les moyennes calculées pour chaque point sont indiqués à côté de ceux-ci.

Fig. 2. — Répartition du nombre (N) des sursauts de types *b* et *c* en fonction de leur visibilité (v).

Nous avons d'abord mesuré les dimensions de tous les sursauts observés au moment de leur maximum d'intensité; les résultats de ces mesures sont résumés figure 1 où sont portés en ordonnées les diamètres moyens des sursauts en fonction de leur intensité. On voit que le diamètre de la

source augmente légèrement avec son intensité. Les diamètres supérieurs à 2′5 sont rares.

Comme ces mesures de diamètres correspondent à l'instant du maximum d'intensité, on peut dire que, sauf pour les sursauts de type *c* (gradual rise and fall), elles concernent essentiellement le diamètre d'une émission du type *a*. On peut donc conclure qu'en moyenne les sources des émissions de type *a* ont un diamètre de l'ordre de 1′0 lorsqu'elles sont de faible intensité (inférieure à 10 % du soleil calme) et de l'ordre de 1′6 lorsqu'elles sont plus intenses.

Nous avons étudié séparément les diamètres des émissions de type *b* et *c*. Sur la figure 2 sont portés les nombres des sursauts de chacun des types correspondant à une visibilité donnée (sauf pour quelques sursauts de type *b*, ces visibilités correspondent à un interfrange de 2′0 environ). On voit qu'ils se séparent nettement en deux familles :

Les types *b* (post-burst) correspondent à une faible visibilité; et par conséquent à un grand diamètre;

Les types *c* (gradual rise and fall), au contraire, présentent une très grande visibilité, 70 % en moyenne, qui correspond à de faibles diamètres de l'ordre de 0′8.

On peut remarquer que ces sursauts correspondent souvent à des visibilités, soit très faibles (< 20 %), soit très grandes (> 90 %) qui ne permettent que d'estimer des limites supérieures ou inférieures de leur diamètre.

Jusqu'à présent, on pouvait penser que les sursauts de types *b* et *c* d'aspect comparable étaient de même nature. Nos mesures de diamètre apparent résumées dans le tableau I montrent que les deux types d'émission se distinguent nettement par leur diamètre. Notons que tous ces diamètres sont très inférieurs à ceux que Wild a mesurés sur ondes métriques [2].

Tableau I.

Type des sursauts...	Précurseurs et « gradual rise and fall » (*c*).	Sursaut (*a*) de faible intensité.	Sursaut (*a*) moyen.	Post-burst (*b*) et type IV.
Diamètre moyen...........	0′8	1′0	1′6	> 2′5

Évolution de dimension. — Pendant la durée du sursaut la visibilité de la source varie de façon complexe.

Lorsque le sursaut est de type *a* bien caractéristique, le diamètre apparent est minimum au voisinage du maximum d'intensité.

Lorsque le sursaut présente un début progressif, la source présente au contraire un diamètre plus faible avant et après le maximum d'intensité, ce qui suggère qu'on a affaire dans ce cas à la superposition d'un sursaut de type *a* et d'un sursaut de type *c*.

Température équivalente. — La température équivalente des sursauts de type *a* observés sur ondes centimétriques peut atteindre plusieurs dizaines

de millions de degrés; il est donc très probable qu'ils ne soient pas d'origine thermique, conclusion qui est en accord avec les observations des sursauts effectuées dans le domaine des ondes métriques. Il en est de même pour les grands sursauts associés aux types IV.

La température des types « gradual rise and fall » ne paraît pas excéder le million de degrés, il n'est donc pas exclu que ces émissions soient d'origine thermique. Il en est de même pour les « post-bursts » et les petits sursauts de très faible intensité.

(*) Séance du 5 mai 1958.
(1) I. Alon, M. R. Kundu et J.-L. Steinberg, *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 1726.
(2) J. P. Wild et K. V. Sheridan, *Proc. I. R. E.*, **46**, 1958, p. 160.
(3) A. E. Covington, H. W. Dodson et E. R. Hedeman, *Ap. J.*, **119**, 1954, p. 541.
(4) M. R. Kundu, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1957.
(5) A. Boischot, *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 1326.
(6) A. Boischot et J.-F. Denisse, *Comptes rendus*, **245**, 1957, p. 2194.
(7) J. Arsac, à paraître dans *Optica Acta*.

(*Observatoire de Meudon et Station Radio-Astronomique de Nançay.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la théorie quantique des corps solides en rotation.* Note de M. **Georges Lochak**, présentée par M. Louis de Broglie.

On montre que les éléments de matrice des représentations irréductibles du groupe des rotations forment un système complet. On en tire des conséquences pour le postulat d'uniformité des fonctions d'onde en Mécanique ondulatoire et pour les sprectres infrarouges des molécules polyatomiques.

1. Les fonctions d'onde de la toupie symétrique sont à la fois les éléments de matrice des représentations irréductibles *d'ordre entier* du groupe des rotations (1) et les harmoniques de surface de *degré pair* dans l'espace euclidien à quatre dimensions (2).

Ce dernier résultat découle de la correspondance entre les rotations d'un solide (classique ou quantique) dans R^3 et les rotations d'un point (resp. classique ou quantique) sur la sphère unité de R^4 (représentation de Cayley-Klein). Ce point de vue rend compte du caractère doublement connexe du groupe des rotations. Dire d'une fonction qu'elle est continue sur le groupe des rotations, c'est dire qu'elle est continue sur la sphère unité de R^4.

2. Définissons deux changements de variables dans R^4 :

$$x_1 = r\xi_1 = r\sin\frac{\theta}{2}\sin\frac{\varphi-\psi}{2} = r\sin\gamma\sin\beta\cos\alpha,$$

$$x_2 = r\xi_2 = r\sin\frac{\theta}{2}\cos\frac{\varphi-\psi}{2} = r\sin\gamma\sin\beta\sin\alpha,$$

$$x_3 = r\xi_3 = r\cos\frac{\theta}{2}\sin\frac{\varphi+\psi}{2} = r\sin\gamma\cos\frac{\beta}{2},$$

$$x_4 = r\xi_4 = r\cos\frac{\theta}{2}\cos\frac{\varphi+\psi}{2} = r\cos\gamma.$$

Les ξ_k sont les paramètres de Cayley-Klein. Ils parcourent la sphère-unité de R^4. (θ, φ, ψ) sont les angles d'Euler de R^3 et (α, β, γ) les coordonnées sphériques de R^4. Les harmoniques sphériques de R^4 seront

$$U_j^{m,m'} = r^{2j} Z_j^{m,m'} = r^{2j} e^{i(m\varphi+m'\psi)} d_j^{m,m'}(\theta)$$

avec

$$j = 0, \quad \frac{1}{2}, \quad 1, \quad \ldots; \qquad m \quad \text{et} \quad m' = -j, \ldots, +j;$$

$$d_j^{m,m'}(\theta) = [(j+m)!(j-m)!]^{\frac{1}{2}}[(j+m')!(j-m')!]^{-\frac{1}{2}} \times \left(\sin\frac{\theta}{2}\right)^{m-m'}\left(\cos\frac{\theta}{2}\right)^{m+m'} P_{j-m}^{m-m',m+m'}(\cos\theta),$$

où $P_n^{p,q}$ est un polynome de Jacobi [3].

Les $Z_j^{m,m'}$ sont aussi les éléments de matrice des représentations irréductibles du groupe des rotations. Aux notations près, notre expression et celle de M. Edmonds [4]. Sur la sphère-unité, les $Z_j^{m,m'}$ sont orthogonales et ont la norme

$$(1) \qquad \frac{1}{2\pi^2}\iiint_S Z_j^{m,m'}(Z_j^{m,m'})^* \, d\sigma = \frac{1}{2j+1}.$$

Supposons que $f(\theta, \varphi, \psi)$, continue sur la sphère-unité de R^4, admette le développement

$$(2) \qquad f(\theta, \varphi, \psi) = \Sigma_{j=0}^{\infty} \Sigma_{m=-j}^{+j} \Sigma_{m'=-j}^{+j} a_j^{m,m'} Z_j^{m,m'}(\theta, \varphi, \psi) = \Sigma_{j=0}^{\infty} Z_j(\theta, \varphi, \psi)$$

avec

$$a_j^{m,m'} = \frac{2j+1}{2\pi^2}\iiint_S f(Z_j^{m,m'})^* \, d\sigma.$$

On peut montrer par la théorie des caractères ou par la théorie des fonctions harmoniques de R^4, les relations

$$(3) \qquad p_{2j}(\cos\gamma) = \Sigma_{m=-j}^{j} \Sigma_{m'=-j}^{j} Z_j^{m,m'}(\theta, \varphi, \psi)[Z_j^{m,m'}(\theta', \varphi', \psi')]^*,$$

$$(4) \qquad Z_j(\theta, \varphi, \psi) = \frac{2j+1}{2\pi^2}\iiint_S Z_j(\theta', \varphi', \psi') \, p_{2j}(\cos\gamma) \, d\sigma$$

où

$$\cos\gamma = \Sigma_k \xi_K(\theta, \varphi, \psi)\,\xi_K(\theta', \varphi', \psi') \qquad \text{et} \qquad p_{2j} = \frac{\sin(2j+1)\gamma}{\sin\gamma}.$$

Les $p_{2j}(\cos\gamma)$, caractères des représentations, sont les polynomes de Tchebychev de seconde espèce [3].

Les formules (3) et (4) correspondent dans R^4 au théorème d' « addition » des harmoniques sphériques et aux formules de Laplace de R^3.

3. Nous inspirant d'une méthode due à Darboux [5], remarquons à l'aide de (4), que la somme des $2j+1$ premiers termes de (2) est égale à

$$(5) \qquad \Sigma_j(\theta, \varphi, \psi) = \frac{1}{2\pi^2}\iiint_S f(\theta', \varphi', \psi') \, \Sigma_{k=0}^{j}(2k+1) \, p_{2k}(\cos\gamma) \, d\sigma.$$

Soient (α, β, γ) les coordonnées sphériques *axées sur le point* (θ, φ, ψ). Alors $f(\theta', \varphi', \psi') = F(\alpha, \beta, \gamma)$ et posons

$$\Phi(\gamma) = \frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^{\pi} F(\alpha, \beta, \gamma)\sin\beta\, d\beta, \tag{6}$$

d'où

$$\Sigma_j = \frac{\pi}{2}\int_0^{\pi} \Phi(\gamma)\,\Sigma_{k=0}^{j}(2k+1)p_{2k}(\cos\gamma)\sin^2\gamma\, d\gamma. \tag{7}$$

Mais on montre que $2[p_0 + 2p_1 + \ldots + (2j+1)p_{2j}] = p'_{2j} + p'_{2j+1}$, d'où

$$\Sigma_j = \frac{-(2j+1)}{\pi}\int_0^{\pi} \Phi(\gamma)[\cos(2j+1)\gamma + \cos 2(j+1)\gamma]\, d\gamma + \frac{2}{\pi}\int_0^{\pi} \frac{\sin(2j+1)}{\sin\gamma}\Phi(\gamma)\cos^2\frac{\gamma}{2}\, d\gamma, \tag{8}$$

si $f(\theta, \varphi, \psi)$, et donc $\Phi(\gamma)$, est *continûment dérivable,* la première intégrale tend vers zéro (coefficients de Fourier). La seconde est une intégrale de Dirichlet. Donc $\lim \Sigma_j = \Phi(0)$. Mais $\gamma = 0$ est le point (θ, φ, ψ). $F(\alpha, \beta, 0)$ ne dépend donc pas de α et β et d'après (6) : $\Phi(0) = F(\alpha, \beta, 0) \equiv f(\theta, \varphi, \psi)$.

Ainsi, pour $f(\theta, \varphi, \psi)$ continue sur la sphère-unité de R^4 et continûment dérivable, la série (2) converge vers f. Donc

Théorème. — *Les éléments de matrice de toutes les représentations irréductibles du groupe des rotations forment un système complet.*

4. Ce théorème et le fait que tous les $Z_j^{m, m'}$ vérifient l'équation de la toupie suggère qu'on doit conserver les valeurs demi-entières de j dans ce problème.

On les rejette généralement en invoquant le postulat d'uniformité des fonctions d'onde.

En fait, s'il est nécessaire que le module de la fonction d'onde reprenne la même valeur quand le système revient à son état initial, sa phase pourrait trés bien varier. C'est le cas pour $Z_j^{m, m'}$ (j demi-entier) qui change de signe pour un tour de la toupie. Cette idée nous avait guidé avec MM. Hillion et Vigier (6) dans notre travail sur les particules.

M. Pauli (7), puis MM. Bopp et Haag (8), ont proposé au lieu du postulat d'uniformité, une condition, tirée de la théorie des anneaux de Lie, qui conserve les j demi-entiers pour la toupie (8).

Mais le problème de l'uniformité ne se pose que pour le rotateur et la toupie. Or, dans ces deux cas, si l'on impose à la fonction d'être *continue* et telle qu'*en changeant le sens de rotation* (donc le signe des angles) *elle reste solution du problème,* on trouve pour le rotateur les solutions habituelles et pour la toupie *tous* les $Z_j^{m, m'}$. Ce critère nous paraît très naturel et aussi acceptable que celui de MM. Boop et Haag.

5. Si ces idées ont quelque valeur, on doit en conclure que dans les molé-

cules polyatomiques (considérées comme toupies), doivent exister des états « oubliés » correspondant à j et m demi-entiers. On peut montrer que *les transitions entre états entiers et demi-entiers sont interdites*. Mais l'état fondamental de la molécule est un état entier; donc l'existence d'états demi-entiers dans la nature est très peu probable, ce qui expliquerait qu'on n'ait jamais observé les raies spectrales correspondant aux transitions entre états demi-entiers. Par contre, il devrait être possible, en provoquant des collisions très énergiques de porter la molécule à des états d'excitation demi-entiers et d'observer les raies correspondantes.

On aurait des circonstances un peu analogues à celles qu'on rencontre avec le parahélium et l'orthohélium.

(1) WIGNER, *Gruppentheorie und ihre Anwendungen auf die Quantenmechanik der Atomspectren*, Braunschweig, 1931.
(2) HUND, *Z. Physik*, 51, 1928, p. 1.
(3) SZEGÖ, *Orthogonal polynomials*, New-York, 1939.
(4) EDMONDS, *Angular momentum in quantum mechanics*. Princeton, 1957.
(5) WEBSTER, *Partial differential equations of mathematical Physics*, New-York, 1950, p. 318.
(6) *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 394, 564, 710 et 896.
(7) *Helvetica Physica Acta*, **12**, 1939, p. 147.
(8) *Z. Naturforsch.*, 5 *a*, 1950, p. 644.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Application des distributions aux équations de Maxwell et de Helmholtz*. Note (*) de M. **MAURICE BOUIX**, présentée par M. Georges Darmois.

La théorie des distributions permet d'écrire les équations de Maxwell pour les ondes monochromatiques, lorsque les champs $\vec{E}$ et $\vec{H}$ sont discontinus sur une surface S,

$$(1)\quad \begin{cases} \{\text{rot}\,\vec{E}\} + \vec{n}_\wedge \sigma(\vec{E})\,\delta_S + i\omega\mu\vec{H} = \vec{M}, \\ \{\text{rot}\,\vec{H}\} + \vec{n}_\wedge \sigma(\vec{H})\,\delta_S - i\omega\varepsilon\,\vec{E} = \vec{J}, \end{cases}$$

avec les notations :

$\omega = 2\pi f$, pulsation de l'onde électromagnétique de fréquence f;

μ, ε, perméabilité magnétique et pouvoir inducteur spécifique du milieu;

$\eta = (\mu/\varepsilon)^{1/2}$; $k = \omega(\varepsilon\mu)^{1/2}$;

$\vec{E}$, $\vec{H}$, amplitudes complexes des champs électrique et magnétique $\vec{\mathcal{E}} = \vec{E}\,e^{i\omega t}$, $\vec{\mathcal{H}} = \vec{H}\,e^{i\omega t}$ [$\sigma(\vec{E})$, $\sigma(\vec{H})$ désignent les sauts de $\vec{E}$ et $\vec{H}$ sur la surface];

$\vec{J}$, $\vec{M}$, amplitudes complexes des courants « appliqués » $\vec{\mathcal{J}} = \vec{J}\,e^{i\omega t}$, $\vec{\mathcal{M}} = \vec{M}\,e^{i\omega t}$ représentant les sources.

La notation $\{f\}$ représente la valeur d'une distribution f en tout point où elle résulte d'une fonction continue; δ_S représente la distribution de Dirac sur une surface S, c'est une masse unité en chaque point de la surface.

Considérons le système de champs fondamentaux en coordonnées sphériques donné par les équations

$$\vec{E} = \vec{n}_{\underset{0}{e_{mn}}}, \qquad \vec{H} = ik\,\vec{m}_{\underset{0}{e_{mn}}}, \tag{2}$$

où les vecteurs $\vec{m}$ et $\vec{n}$ sont les vecteurs de Stratton, tels que chacun soit proportionnel au rotationnel de l'autre; si l'on entoure l'origine d'une sphère S de rayon ρ et si l'on considère le champ électromagnétique donné par (2) à l'extérieur de la sphère et nul à l'intérieur, on a, à l'intérieur et à l'extérieur de la sphère,

$$\left\{\begin{array}{l} \{\mathrm{rot}\,\vec{E}\} + i\omega\mu\vec{H} = 0, \\ \{\mathrm{rot}\,\vec{H}\} - i\omega\varepsilon\vec{E} = 0. \end{array}\right. \tag{3}$$

Les courants appliqués $\vec{J}$ et $\vec{M}$ sont donc localisés sur la sphère et sont donnés par

$$\vec{J} = \vec{n}_\wedge \sigma(\vec{H})\,\delta_S; \qquad \vec{M} = \vec{n}_\wedge \sigma(\vec{E})\,\delta_S. \tag{4}$$

Si l'on fait tendre le rayon de la sphère vers zéro, on trouve que le système de vecteurs $\vec{J}$ a pour limite un vecteur unique concentré à l'origine, soit

$$J_0 = -\frac{8\pi}{3\omega\sqrt{\varepsilon\mu}}\vec{k}\,\delta_0 \tag{5}$$

et que le système des courants $\vec{M}$ a pour limite une distribution de support à l'origine dont le rotationnel est

$$\vec{G}_0 = -\frac{4\pi}{3}\frac{i\eta}{k^2}\left(\frac{\partial}{\partial z}\,\mathrm{grad}\,\delta_0 - \vec{k}\,\Delta\delta_0\right), \tag{6}$$

$\vec{k}$ étant le vecteur unitaire de l'axe Oz.

Si, dans les équations de Maxwell, où l'on n'a pas décomposé la distribution rot en $\{\mathrm{rot}\} + \vec{n}_\wedge\sigma(\quad)\delta_S$, on élimine $\vec{H}$ entre les deux équations, on trouve l'équation des ondes

$$\Delta\vec{E} + \omega^2\varepsilon\mu\vec{E} = i\omega\mu\vec{J} - \mathrm{rot}\,\vec{M}. \tag{7}$$

Le fait important qui résulte de nos considérations c'est que, dans le cas d'un élément de courant [représenté par la relation (5)], le terme en rot $\vec{M}$ n'est pas nul. Il est en réalité de la forme (6).

(*) Séance du 12 mai 1958.

(1) Mie, *Ann. Physik.*, 25, 1908, p. 377.

(2) DEBYE, *Ann. Physik*, 30, 1909, p. 57.
(3) J. A. STRATTON, *Électromagnetic Theory*, Mc Graw-Hill, New-York.
(4) L. SCHWARTZ, *Théorie des Distributions* (*Act. Sc. et Ind.*, Hermann et Cie, Paris).

THERMODYNAMIQUE. — *Une nouvelle relation de la théorie hydrodynamique des ondes explosives.* Note (*) de M. **NUMA MANSON**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Mise en évidence d'une relation analytique entre le volume spécifique v_2 des gaz brûlés dans l'état Chapman-Jouguet, la célérité D de l'onde, les dérivées partielles de cette célérité par rapport à deux variables d'état de l'explosif et les propriétés physiques de ce dernier.

1. D'après la théorie hydrodynamique (1), l'état des gaz brûlés (indice 2) immédiatement derrière l'onde explosive est défini par les équations

$$(1) \qquad -\left(\frac{\partial p_2}{\partial v_2}\right)_{S_2} = \frac{D^2}{v_1^2} = \frac{p_2 - p_1}{v_1 - v_2},$$

$$(2) \qquad E_2 = E_1 + 0,5(p_1 + p_2)(v_1 - v_2)$$

dont la première résume la condition Chapman-Jouguet, la conservation de la matière et celle de la quantité de mouvement et, la seconde, la conservation de l'énergie (E, énergie interne). Supposons connue la célérité D en tant que fonction de la température T_1 et du volume spécifique v_1 de l'explosif dans l'état initial (indice 1) et cherchons à exprimer la variation dD consécutive à une variation (dT_1, dv_1) de cet état initial, de façon à expliciter ensuite les dérivées partielles de D par rapport à T_1 et v_1.

Par différentiation de (1) et de (2), nous avons

$$(3) \qquad dp_2 = dp_1 + \frac{D^2}{v_1^2}(dv_1 - dv_2) + \frac{2D}{v_1^2}(v_1 - v_2)\,dD - \frac{2D^2}{v_1^3}(v_1 - v_2)\,dv_1,$$

$$(4) \qquad dE_2 = dE_1 + 0,5(p_1 + p_2)(dv_1 - dv_2) + 0,5(v_1 - v_2)(dp_1 + dp_2).$$

Or l'état Chapman-Jouguet étant un état d'équilibre thermodynamique :

$$dE_2 = T_2\,dS_2 - v_2\,dp_2$$

et p_2 peut être considérée comme une fonction de S_2 et de v_2, soit compte tenu de (1)

$$dp_2 = \left(\frac{\partial p_2}{\partial S_2}\right)_{v_2} dS_2 + \left(\frac{\partial p_2}{\partial v_2}\right)_{S_2} dv_2 = \left(\frac{\partial p_2}{dS_2}\right)_{v_2} dS_2 - \frac{D^2}{v_1^2}\,dv_2.$$

A l'aide de ces deux dernières relations, éliminons dE_2 et dp_2 de (3) et (4),

$$(5) \qquad \left(\frac{\partial p_2}{\partial S_2}\right)_{v_2} dS_2 = dp_1 + \frac{2D}{v_1^2}(v_1 - v_2)\,dD + \frac{D^2}{v_1^3}(2v_2 - v_1)\,dv_1,$$

$$(6) \qquad \left[2T_2 - (v_1 - v_2)\left(\frac{\partial p_2}{\partial S_2}\right)_{v_2}\right] dS_2 = 2\,dE_1 + (p_1 + p_2)\,dv_1 + (v_1 - v_2)\,dp_1,$$

puis, multipliant les deux membres de (5) par $(v_1 - v_2)$, formons le rapport

$$(7)\qquad \Psi = \frac{(v_1 - v_2)\left(\dfrac{\partial p_2}{\partial S_2}\right)_{v_2} dS_2}{\left[2T_2 - (v_1 - v_2)\left(\dfrac{\partial p_2}{\partial S_2}\right)_{v_2}\right] dS_2}$$
$$= \frac{(v_1 - v_2)\,dp_1 + \dfrac{2D}{v_1^2}(v_1 - v_2)\,dD + \dfrac{D^2}{v_1^3}(2v_2 - v_1)(v_1 - v_2)\,dv_1}{2\,dE_1 + (p_1 + p_2)\,dv_1 + (v_1 - v_2)\,dp_1}.$$

Ce rapport étant fini, nous pouvons expliciter dD :

$$(8)\qquad 2D\,dD = 2\left(\frac{v_1}{v_1 - v_2}\right)^2 \Psi\,dE_1 + \frac{v_1^2}{v_1 - v_2}(\Psi - 1)\,dp_1 + \left(\frac{v_1}{v_1 - v_2}\right)^2\left[(p_1 + p_2)\Psi - \frac{D^2}{v_1^3}(2v_2 - v_1)(v_1 - v_2)\right] dv_1$$

et comme

$$dE_1 = c_{v_1}\,dT_1 + \left(\frac{\partial E_1}{\partial v_1}\right)_{T_1} dv_1 = c_{v_1}\,dT_1 + \left(\alpha_1 b_1^2 \frac{T_1}{v_1} - p_1\right) dv_1,$$
$$dp_1 = \left(\frac{\partial p_1}{\partial T_1}\right)_{v_1} dT_1 + \left(\frac{\partial p_1}{\partial v_1}\right)_{T_1} dv_1 = \frac{\alpha_1 b_1^2}{v_1}\,dT_1 - \frac{b_1^2}{v_1^2}\,dv_1$$

(où c_{v_1} est la chaleur spécifique à volume constant, α_1 le coefficient de dilatation vrai et b_1 la célérité isotherme du son, de l'explosif dans l'état 1), en tenant compte de (1) nous avons

$$(9)\qquad d(D^2) = (A_T\Psi - B_T)\,dT_1 + (A_v\Psi - B_v)\,dv_1,$$

ou

$$(10)\qquad \begin{cases} A_T = \dfrac{2v_1^2 c_{v_1} + \alpha_1 b_1^2 v_1 (v_1 - v_2)}{(v_1 - v_2)^2}, & B_T = \dfrac{\alpha_1 C_1^2 v_1}{v_1 - v_2}, \\ A_v = \dfrac{2\alpha_1 b_1^2 T_1 v_1 + (D^2 - b_1^2)(v_1 - v_2)}{(v_1 - v_2)^2}, & B_v = \dfrac{(2v_2 - v_1)D^2 - b_1^2 v_1}{v_1(v_1 - v_2)}. \end{cases}$$

Par ailleurs

$$(11)\qquad d(D^2) = \left(\frac{\partial D^2}{\partial T_1}\right)_{v_1} dT_1 + \left(\frac{\partial D^2}{\partial v_1}\right)_{T_1} dv_1 = 2D^2\left[\frac{l_v}{T_1}\,dT_1 + \frac{m_T}{v_1}\,dv_1\right],$$

avec

$$l_v = \left(\frac{\partial \operatorname{Log} D}{\partial \operatorname{Log} T_1}\right)_{v_1}, \qquad m_T = \left(\frac{\partial \operatorname{Log} D}{\partial \operatorname{Log} V_1}\right)_{T_1}$$

et l'identification avec (9) donne la relation cherchée

$$(12)\qquad \Psi = \frac{1}{A_T}\left[\frac{2D^2 l_v}{T_1} + B_T\right] = \frac{1}{B_v}\left[\frac{2D^2 m_T}{v_1} + B_v\right]$$

car, les coefficients A_T, B_T, A_v, B_v, s'expriment en fonction d'une seule variable caractéristique de l'état 2 (v_2).

Connaissant les propriétés physiques C_v, α_1, b_1, de l'explosif, la célérité D et les dérivées partielles l_v et m_T, l'équation (12) fournit v_2 et, par conséquent,

aussi toutes les autres caractéristiques (la pression p_2) la célérité du son a_2, la vitesse u_2 et le rapport $\Gamma_2 = (\partial H_2/\partial E_2)_{S_2}$ des produits dans l'état Chapman-Jouguet.

2. Lorsque la célérité D est donnée en tant que fonction de p_1, T, au lieu de $D(v_1, T_1)$ à la place de (12), un calcul analogue au précédent conduit à la relation

$$\Psi = \frac{1}{A'_T}\left[\frac{2D^2 l_p}{T_1} + B'_T\right] = \frac{1}{A_p}\left[\frac{2D^2 n_T}{p_1} + B_p\right], \qquad (12')$$

où

$$\left\{\begin{array}{ll} A'_T = A_T + \alpha_1 v_1 A_v, & B'_T = B_T + \alpha_1 v_1 B_v, \\ A_p = -v_1 A_v b_1^{-2}, & B_p = -v_1^2 B_v b_1^{-2}; \end{array}\right. \qquad (10')$$

$$l_p = \left(\frac{\partial \operatorname{Log} D}{\partial \operatorname{Log} T_1}\right)_{p_1}, \qquad n_T = \left|\frac{\partial \operatorname{Log} D}{\partial \operatorname{Log} p_1}\right|_{T_1}.$$

et qui possède les mêmes propriétés que (12).

3. Après avoir résolu (12) ou (12′) par rapport à v_2, on peut enfin déterminer Ψ puis, compte tenu de

$$Cp_2 - cv_2 = -T_2\left(\frac{\partial v_2}{\partial T_2}\right)_{p_2}\left(\frac{\partial p_2}{dv_2}\right)_{T_2} = \frac{\alpha_2^2 a_2^2 C v_2 T_2}{Cp_2} \qquad (13)$$

la température T_2, à condition toutefois de connaître, soit les chaleurs spécifiques cp_2 et cv_2 des produits en tant que fonction de T_2 et de p_2, soit la forme de l'équation d'état de ceux-ci.

4. *Remarque.* — La méthode suivie ici pour établir (12) est analogue à celle utilisée par Stanukovitch [2] dans une tentative de recherche de l'équation d'état des produits. Elle en diffère par l'introduction du rapport Ψ et surtout par le choix des variables caractéristiques d'état 1. Ayant adopté pour celles-ci v_1 et la chaleur de réaction, Stanukovitch n'a pas pu de ce fait, dégager les possibilités de la méthode indiquée ici.

(*) Séance du 12 mai 1958.

(1) E. Jouguet, *La mécanique des explosifs*, Doin, Paris, 1917.

(2) K. P. Stanukovitch, *Mouvements non stationnaires des milieux continus*, G.I.T.T.L., Moscou, 1955, p. 339-343.

THERMODYNAMIQUE. — *Évaporation d'eau chaude et condensation, dans des distillateurs à circulation lente.* Note (*) de MM. **Georges Lejeune** et **Jean Savornin**, présentée par M. Gustave Ribaud.

En faisant circuler de l'eau chaude dans des canaux, on facilite son évaporation en vue de sa condensation ultérieure. Trois modèles d'évaporateur-condenseur à circulation ont été construits. On améliore le rendement en faisant passer au préalable l'eau brute dans un serpentin-condenseur où elle s'échauffe; après une nouvelle élévation de température, elle circule lentement dans le bac évaporateur.

Nous avons étudié dans un article précédent [1] la distillation d'eau chaude par un évaporateur-condenseur « statique », où l'eau reste immobile. Nous présentons ici les résultats de recherches analogues effectuées dans des appareils « dynamiques », où l'eau circule lentement; de telles réalisations sont intéressantes pour obtenir de l'eau distillée par une opération continue, à partir d'eau saumâtre ou salée chauffée par l'énergie solaire.

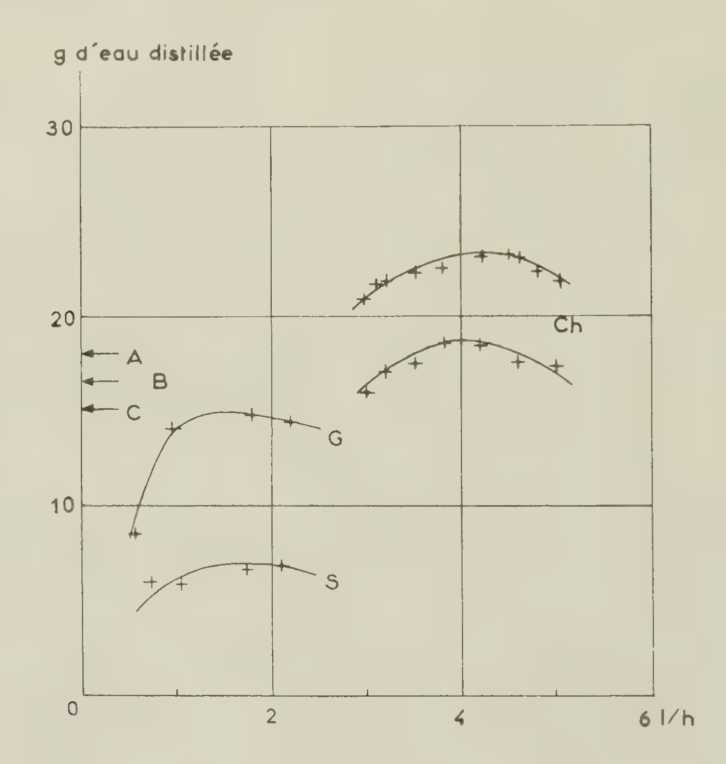
Notre premier appareil (appareil « S ») est formé d'un canal constitué par un profilé en duralumin enroulé en forme d'hélice et placé à l'intérieur d'un tube vertical coaxial de diamètre 9 cm, de hauteur 75 cm; on admet dans le canal un courant d'eau chaude, qui met 1 mn à le parcourir de haut en bas, en s'évaporant partiellement. La surface totale d'évaporation est de 165 cm². La vapeur se condense sur la surface intérieure du tube, on recueille au bas l'eau distillée.

Un second appareil (appareil « G ») comporte une série de 14 canaux horizontaux superposés, en bakélite, dont la section est semi-circulaire. L'eau chaude passe d'un canal au canal immédiatement inférieur, par un trop-plein; elle parcourt l'ensemble des canaux en 18 mn, la surface d'évaporation est ici de 1000 cm². La condensation s'effectue sur deux surfaces planes en verre disposées verticalement de chaque côté des gouttières. On a cherché par l'emploi de la bakélite à éviter les pertes de chaleur par rayonnement et par conduction du métal.

Nous avons fait passer dans chaque appareil un courant régulier et continu d'eau à température initiale 70° C, et recueilli l'eau condensée. La figure montre en fonction du débit (courbes S et G) les quantités d'eau distillée qui correspondent au passage de 500 g d'eau chaude; la température de l'eau non évaporée est à la sortie de 30 à 35° suivant le débit. On voit que le rendement du second appareil est supérieur à celui du premier, pour un débit optimum de l'ordre de 1,5 l/h. La figure montre aussi les quantités d'eau distillées par trois modèles (A, B, C) de distillateurs solaires statiques du type serre à vitre inclinée, lorsqu'on y place de l'eau à 70° qu'on laisse refroidir jusqu'à la température ambiante; les rendements de ces trois appareils, pour être comparés à ceux des distillateurs dynamiques, doivent être calculés en fonction de cette baisse de température : ils s'échelonnent entre 28,5 et 36 %, alors que le rendement de l'appareil (G) atteint 49 %, valeur bien supérieure au rendement de (S) : 23 %.

On peut penser que cette augmentation du rendement est due au ralentissement du courant d'eau chaude, et à l'augmentation de la surface d'évaporation. Nous avons alors construit un troisième appareil (« Ch »), formé d'un bac plat comportant des « chicanes », séparations verticales qui obligent l'eau chaude à passer lentement d'une extrémité à l'autre,

et utilisant deux condenseurs : une vitre inclinée, analogue à celle des distillateurs solaires, et un serpentin formé d'un tube de cuivre alternativement replié vers le bas et vers le haut, formant une sorte de sinusoïde dans un plan vertical. Ce serpentin peut être parcouru par un courant d'eau froide de débit réglable.



La figure montre que la quantité d'eau distillée fournie par 500 g d'eau chaude dépasse alors celle que donne (G), même si le serpentin n'est pas refroidi (courbe inférieure « Ch »). La quantité augmente encore (et le rendement atteint 75 %) si l'on fait passer dans le serpentin un courant d'eau froide, de débit 4 l/h (courbe supérieure « Ch ») : ce débit a la même valeur que le débit optimum de l'eau chaude (à 70°) qui parcourt le bac évaporateur.

La distillation des eaux saumâtres pourrait ainsi s'effectuer selon le schéma suivant : l'eau prise à 20° par exemple passe à l'intérieur du serpentin-condenseur de l'appareil « Ch », en sort à 30 ou 35°, passe dans un réchauffeur solaire qui la porte à 70 ou 80°, puis entre dans le bac à chicanes de « Ch », qu'elle parcourt en s'évaporant en partie. Nous pensons qu'un appareillage ainsi conçu présenterait un rendement intéressant.

(*) Séance du 12 mai 1958.

(1) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1622.

THERMODYNAMIQUE. — *Relations entre la chaleur de fusion et la structure cristalline (chromates, molybdates et tungstates alcalins).* Note (*) de M. **Georges Petit** et Mlle **Christiane Bourlange**, présentée par M. Eugène Darmois.

Nous avons, dans un précédent travail, indiqué les chaleurs de fusion des sulfates alcalins, dont les valeurs étaient théoriquement intéressantes puisqu'elles révélaient l'existence des sels alcalins électrolytes forts ne vérifiant pas le critère entropique [1], [2], [3].

Nous avons pu attribuer ce résultat à une gêne des rotations-librations des tétraèdres anioniques de $(SO^4)^=$, gêne provenant essentiellement de la structure tridimensionnelle de ceux-ci déterminant une variation de leurs diverses énergies lors de la fusion, variation d'autant plus faible que le cation est plus volumineux [2], [3]. Il pouvait être intéressant d'étendre cette étude aux sels de même type, possédant donc un anion tridimensionnel, ne différant que par la nature de l'atome central de l'anion complexe tétracoordonné.

C'est pourquoi nous avons étudié systématiquement les chromates, molybdates et tungstates alcalins dont nous résumons les données thermodynamiques de fusion dans le tableau général suivant : ces données ont été obtenues rappelons-le, grâce à la méthode de cryométrie à haute température.

		Sulfates.	Chromates.	Molybdates.	Tungstates.
Li	L_f	2370	–	–	–
	T_f	1130	–	–	–
	S_f	2,1	–	–	–
	ν	0,7	–	–	–
Na	L_f	5020	6200	4600	7600
	T_f	1156	1095	959	966
	S_f	4,3	5,87	4,8	7,86
	ν	1,4	1,95	1,6	2,6
K	L_f	8320	8800	10800	10600
	T_f	1341	1245	1164	1193
	S_f	6,2	7,05	9,27	8,88
	ν	2,1	2,35	3,09	2,96
Cs	L_f	9580	–	–	–
	T_f	1277	–	–	–
	S_f	7,5	–	–	–
	ν	2,5	–	–	–

Nous noterons que les données, pour les molybdates, concordent avec les résultats obtenus précédemment [4] par exploitation à l'aide de la représentation de Schroëder-Le Châtelier des diagrammes de O. Schmitz-Drumont et Albert Weeg [5].

Si nous admettons notre théorie actuelle basée sur le concept d'une variation dans les interactions d'ions volumineux lors de la fusion, et en outre que la coupure des anions est nulle (ce qui est très acceptable pour les sulfates et chromates) ou faible (pour les molybdates et tungstates à l'état pur fondu) nous voyons que cette variation des énergies des vibrateurs lors de la fusion va en diminuant avec la masse atomique croissante de l'atome central de l'ion complexe, tous les autres facteurs étant identiques, c'est-à-dire lorsque l'anion considéré est associé à un même cation alcalin.

En outre, pour un même atome central tétracoordonné (ici le chrome) on retrouve le résultat déjà observé par nous pour les sulfates (²), à savoir : une vérification du critère entropique d'autant meilleure que le cation est plus gros.

Comme nous l'avons déjà noté ces données thermodynamiques systématiques permettent, suivant nous, d'élucider les rapports existant entre une structure cristalline et son énergie de fusion.

(*) Séance du 12 mai 1958.

(¹) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1027; *J. Chim. Phys.*, 49 C, 1952, p. 38; *Colloque d'électrolyse du C. N. R. S.*, 1952.

(²) G. Petit et Mlle Ch. Bourlange, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1788.

(³) G. Darmois et G. Petit, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, (5), p. 511.

(⁴) G. Petit et Mlle M. Jaeger, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1900.

(⁵) O. Schmitz-Dumont et A. Weeg, *Z. anorg. allgem. Chemie*, 265, 1951, p. 139.

ÉLECTRICITÉ. — *Influence de l'épaisseur sur la résistivité et sur le pouvoir thermoélectrique des lames minces de cobalt.* Note (*) de Mme **France Savornin**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Les lames minces de cobalt, préparées et étudiées sous vide, ont été formées par évaporation thermique sur des supports en verre :

— soit à la température ambiante;

— soit à 175° C.

La figure 1 représente les variations du logarithme de la *résistance initiale* des lames en fonction de leur épaisseur. On voit qu'à épaisseur égale les lames déposées sur support à 175° (courbe 1) sont de 10 à 15 fois moins résistantes à la naissance que celles déposées à la température ambiante (courbe 2). Cette résistance diminue quand l'épaisseur des lames augmente. De plus, les points marqués par un carré donnent la valeur de la résistance que présentent à 175° les lames de la courbe 1, valeur prise sur la courbe irréversible AN du premier échauffement des lames, publiée dans une Note précédente (¹) : on voit que ces points se placent sensiblement sur la courbe 2.

J'ai ensuite étudié l'influence de l'épaisseur sur la *résistivité* et sur le *pouvoir thermoélectrique* des lames. Les lames préparées à chaud ont subi leur évolution spontanée, suivie d'un premier chauffage au cours duquel

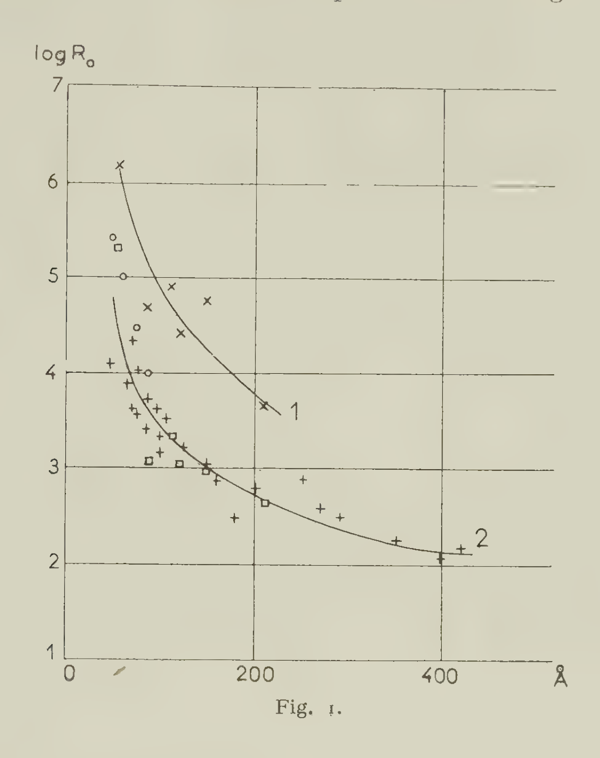


Fig. 1.

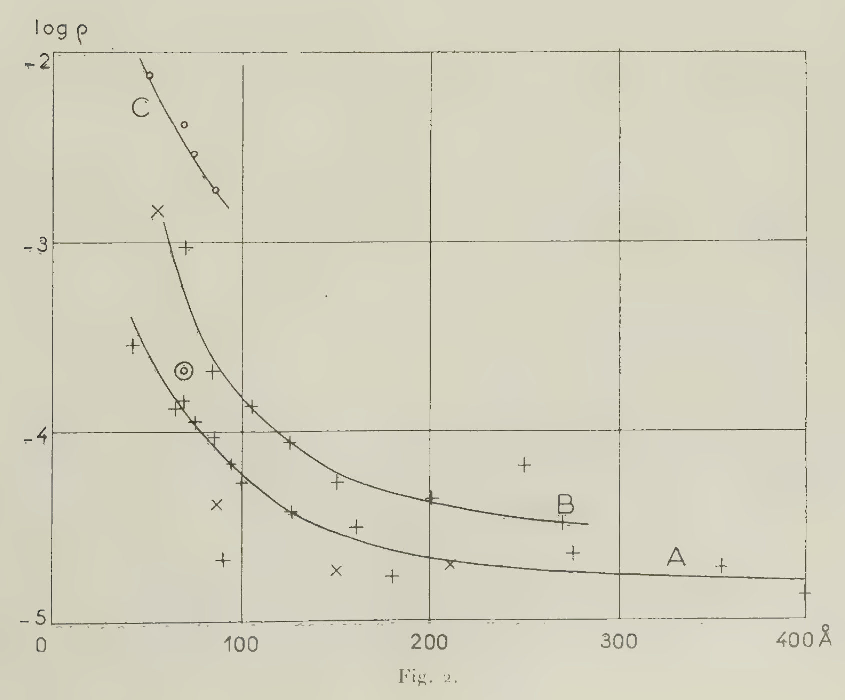


Fig. 2.

on a étudié leurs propriétés thermoélectriques; on a ensuite mesuré leur résistivité électrique ρ à la température ambiante (16 à 20°). Pour les lames préparées sur support froid, ρ a été mesuré à la température ambiante, après le recuit qu'on fait subir à chacune des lames.

La figure 2 représente la variation du logarithme de la résistivité (exprimée en Ω/cm) en fonction de l'épaisseur des lames (en Å). Les points obtenus se placent sur trois courbes distinctes A, B, C : A, qui contient le maximum de points, en particulier les lames de la courbe 2 de la figure 1; B, un peu au-dessus de A; C, assez éloignée et ne se rapportant qu'à des

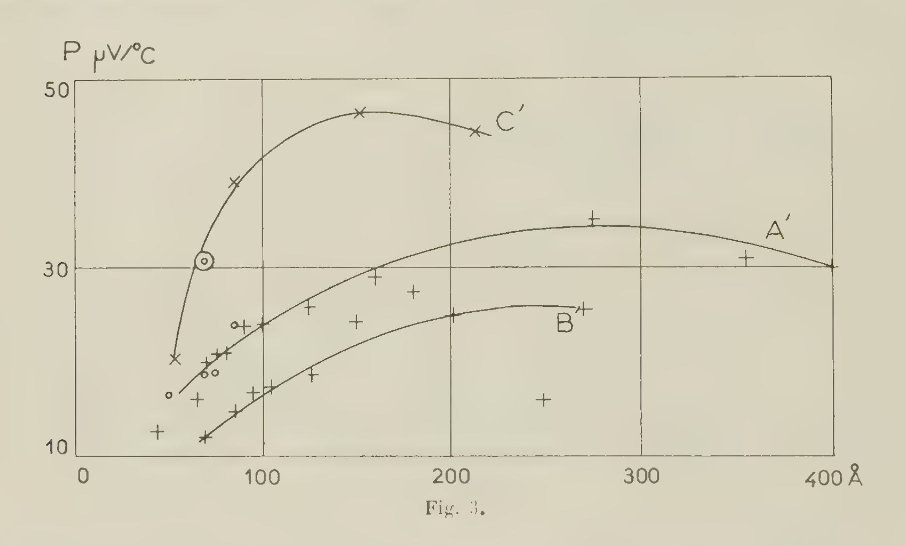


Fig. 3.

lames d'épaisseur inférieure à 80 Å, ayant toutes un coefficient $\delta > 0$ et $\alpha < 0$ (*cf.* Note précitée), lames qui sont les plus résistantes de celles de la courbe 2 (*fig.* 1). Ces lames (représentées par des cercles sur les deux figures) ont été préparées à chaud et sont toutes beaucoup plus résistantes (de 20 à 40 fois) que les lames des courbes B et A. Il faut penser qu'elles sont amorphes ou très peu cristallisées; en effet, si on les recuit à 300°, leur résistivité (désignée pour l'une d'entre elles par un cercle double) se replace sur les courbes A ou B. D'une façon générale, sur les trois courbes ρ diminue quand l'épaisseur augmente, puis semble se stabiliser à partir de 200 à 300 Å.

La figure 3 donne les valeurs du pouvoir thermoélectrique P du couple (fil d'Ag/lame mince de Co), en microvolts par degré, quand la soudure chaude est à 200° C. Les points obtenus se placent sur trois courbes distinctes A′, B′, C′. Sur la courbe B′ se placent toutes les lames condensées à 175° de la courbe B de résistivité, sur la courbe A′ on retrouve les lames (condensées à 175°) des courbes A et C de résistivité. Enfin sur la courbe C′ on ne trouve que les lames condensées sur support froid et recuites à 300° :

sur cette courbe se place aussi la lame (figurée par un double cercle) après son recuit à 300°, tandis qu'avant le recuit elle se trouvait sur la courbe A′.

D'une façon générale, on remarque sur les trois courbes de la figure 3 que le pouvoir thermoélectrique varie avec l'épaisseur, il augmente avec elle et passe par un maximum; ce maximum correspond à des épaisseurs plus petites pour la courbe C′ que pour les courbes A′ et B′.

La comparaison entre les propriétés thermoélectriques et la résistivité peut se faire sur les figures 2 et 3. On retrouve en effet sur chacune d'elles les mêmes lames, reconnaissables à la valeur de leur épaisseur. Les lames préparées sur support *chaud* se classent approximativement en deux catégories correspondant aux courbes A et A′, d'une part, B et B′, d'autre part : à épaisseur égale, les lames les plus résistantes (B) présentent le pouvoir thermoélectrique le plus faible (B′). Les lames préparées sur support *froid*, et recuites à 300°, se classent à part : leur pouvoir thermoélectrique est élevé (courbe C′), mais leur résistivité prend des valeurs quelconques.

Je pense que ces lames des courbes A′, B′ et C′ se différencient par leur structure cristalline : le cobalt se présente en effet principalement sous les formes hexagonale et cubique à faces centrées. On aurait ici un effet analogue à celui que présente le nickel, qui d'après Reimer (²) passe progressivement, par élévation de température des lames minces, de la forme hexagonale à la forme cubique à faces centrées. Je me propose d'élucider ce point.

(*) Séance du 12 mai 1958.
(¹) F. Savornin, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2230.
(²) L. Reimer, *Phys. Verhdlg. Dtsch.*, 8, n° 4, 1957, p. 98.

ÉLECTRICITÉ. — *Mesure des très faibles variations de résistance. Applications à la magnétorésistance des couches minces.* Note (*) de MM. **Antoine Colombani**, **Pierre Huet** et **Claude Vautier**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Ce montage, qui permet la mesure de très faibles variations relatives de résistance, est basé sur une méthode d'opposition de tension et de phase (¹) en courants alternatifs de basses fréquences (20 à 30 000 Hz).

La sensibilité 10^{-6} est obtenue grâce à l'utilisation d'un amplificateur dont le filtre, à bande passante très étroite, assure un bruit de fond d'entrée inférieur à 1 μV.

Description des circuits. — L'alimentation de la lame est réalisée à partir d'un oscillateur basse fréquence à faible distorsion et grande stabilité, par l'intermédiaire d'un transformateur adaptateur d'impé-

dances. Celui-ci assure un isolement rigoureux de la lame vis-à-vis de la masse.

La tension V_0 existant aux bornes de la lame est reprise à partir de sondes ayant la forme indiquée sur la figure 1 et réalisées ainsi que la lame et ses contacts principaux, par métallisation sous vide.

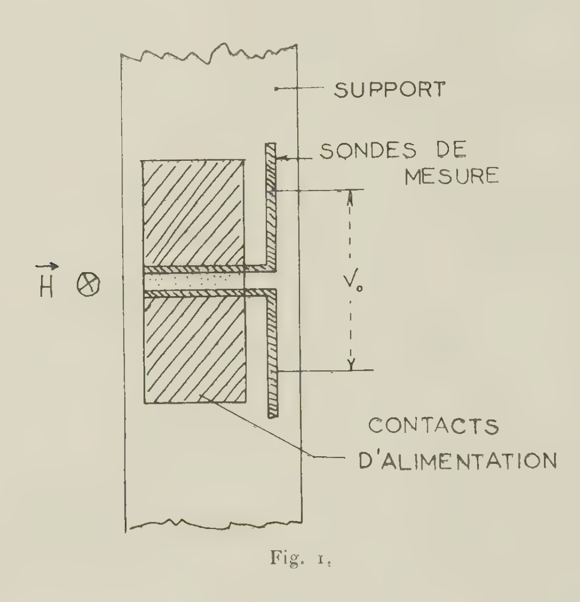


Fig. 1.

La résistance d'entrée de l'amplificateur étant de l'ordre du mégohm, les mesures de tension sont faites pratiquement sans débit. De ce fait la résistance des sondes et des fils de connexion ne perturbe pas les mesures.

La tension compensatrice est reprise aux bornes d'une résistance R′ de haute stabilité et à coefficient de température très faible (2.10^{-5}), mise en série avec la lame. Le montage déphaseur schématisé sur la figure 2 permet ainsi d'obtenir une tension compensatrice V_0 qu'on oppose en amplitude et en phase avec la tension V_0. Avec ce montage l'intensité d'alimentation de la lame peut varier dans de larges limites sans que l'opposition des tensions V_0 et V' soit détruite.

La tension V' étant ainsi amenée en opposition rigoureuse avec V_0, toute variation ΔR de la résistance de la lame fait apparaître une tension ΔV à l'entrée de l'amplificateur. La variation relative de résistance $\Delta R/R$ étant égale à $\Delta V/V_0$ et V_0 étant pratiquement constant, on obtient à la sortie de l'amplificateur de gain G, une tension G. ΔV directement proportionnelle à $\Delta R/R$ qui peut être aisément mesurée ou enregistrée.

Afin d'éliminer des mesures le gain de l'amplificateur qui peut être variable suivant la sensibilité désirée, une fraction connue de la tension V_0 (de l'ordre de ΔV), est reprise en position 2 du commutateur par l'inter-

médiaire d'un atténuateur. Si k est le rapport d'atténuation et si v_1 et v_2 sont les tensions lues en position 1 et 2 du commutateur on a : $\Delta R/R = v_1/k\,v_2$, k est variable et choisi de telle façon que dans les positions 1 et 2 du commutateur, l'amplificateur et le millivoltmètre de sortie soient utilisés dans les mêmes conditions de sensibilité.

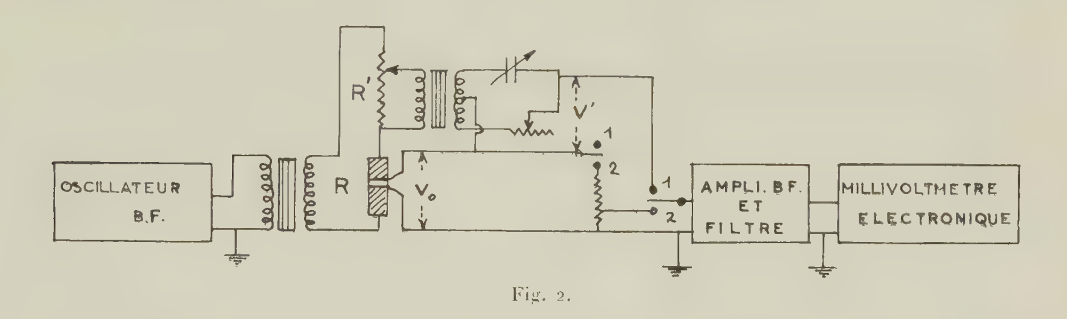


Fig. 2.

Sensibilité. — Si l'on prend, pour minimum de la tension ΔV observable, une valeur égale à celle du bruit de fond d'entrée de l'amplificateur, soit un microvolt, et si l'on établit une tension aux bornes de la lame de l'ordre du volt, on obtient pour sensibilité en $\Delta R/R$ la valeur 10^{-6}.

Applications. — *Mesure des faibles magnétorésistances.* — Nous avons, à l'aide de ce montage, étudié la magnétorésistance des couches minces d'antimoine. Les considérations géométriques, que nous avons déjà envisagées ([2]), nous obligeant à choisir un rapport largeur/longueur des échantillons au moins égal à 5, ces derniers présentent une résistance faible (de l'ordre de l'ohm). D'autre part, la densité de courant dans les échantillons étant limitée, il n'est guère possible de dépasser une tension de 50 mV aux bornes de la lame. La sensibilité en $\Delta R/R$ vaut alors : $10^{-6}/50.10^{-3} = 2.10^{-5}$. Il serait illusoire, dans ce cas, de chercher à améliorer cette sensibilité car le coefficient de température de la lame étant de l'ordre de 10^{-4}, les variations de résistance de la lame dues à l'instabilité de sa température deviendraient d'un ordre supérieur à celles dues à la magnétorésistance.

Ceci étant nous avons pu, pour l'antimoine, mesurer des magnétorésistances qui, dans un domaine de champs s'étendant de 3 000 à 35 000 Oe, varient de 0,002 à 0,120 % à ± 0,002 % près. Nous avons pu observer que les résultats n'étaient pas affectés par les variations du courant dans la lame dans les limites où ce courant n'entraîne pas d'échauffement perturbateur.

Remarquons que la forme des échantillons nous étant imposée, ainsi que la densité de courant dans l'échantillon, la tension V_0 aux bornes de la lame, et par suite la sensibilité de ces mesures, est directement proportionnelle à la résistivité de l'échantillon étudié. La résistivité des couches

minces augmentant quand diminue leur épaisseur, il est intéressant de remarquer que la sensibilité de cette méthode s'améliore lorsque, l'épaisseur diminuant, la magnétorésistance s'affaiblit.

Mesure des faibles variations de champ. — Les lames minces de bismuth que nous avons étudiées (3), réunissent à cet effet, les deux avantages suivants :

— magnétorésistance élevée;

— possibilité de réaliser des couches d'épaisseur donnée qui, pour une température déterminée, présentent un coefficient de température nul (4). Il est par exemple possible de réaliser des couches de 2 200 Å qui à 20° C présentent un coefficient de température nul. Les dimensions optima conduisent à une résistance voisine de 2 Ω. En plaçant un certain nombre de ces échantillons en série, la tension V_0 peut atteindre une dizaine de volts et la sensibilité en $\Delta R/R$ devient meilleure que 10^{-6}.

Nous avons montré (5), que jusqu'à 15 000 Oe, $\Delta R/R$ était de la forme $k\,H^2$. Il vient, par suite,

$$\frac{d\,\Delta R}{R} = 2k\,H\,dH \qquad \text{et} \qquad dH = \frac{\dfrac{d\,\Delta R}{R}}{2k\,H}.$$

La sensibilité en dH est inversement proportionnelle à H. A 15 000 Oe on obtient, pour la plus petite variation de H décelable : 0,01 Oe. Cette méthode peut évidemment ouvrir de larges possibilités dans le domaine de la régulation des champs magnétiques.

(*) Séance du 12 mai 1958.

(1) *Comptes rendus*, 210, 1940, p. 1940.

(2) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1626.

(3) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 755, 865, 1344 et 1626.

(4) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 837 (*fig.* 4)

(5) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1627.

ÉLECTRICITÉ. — *Expression de la caractéristique de sonde froide dans le cas d'un champ ionisé cylindrique.* Note (*) de M. **Jean Dupuy**, présentée par M. Eugène Darmois.

Dans le but de mieux connaître les erreurs inhérentes aux mesures de sonde, il nous a paru utile de déterminer la modification apportée à la caractéristique de sonde cylindrique froide dans le cas où le champ ionisé au voisinage de la sonde n'est plus uniforme, comme nous l'avions supposé dans une étude précédente (1).

1. Nous avons choisi le cas simple utilisé en pratique du champ cylindrique

bien que notre méthode d'étude soit générale. Considérons donc le fil de sonde S de rayon a introduit parallèlement au fil axial F qui émet des ions par effet couronne; ces ions sont recueillis par l'électrode extérieure qui est un cylindre coaxial au fil F. Dans ces conditions en l'absence de sonde le champ ionisé E en M est constant mais non uniforme, ses lignes de force étant radiales. Le potentiel en M est donné de manière suffisamment rigoureuse par $V = -E\rho$ si le courant de décharge est assez élevé. Dans le cas où la sonde ne porte aucune charge propre nous savons trouver l'équation du potentiel qui résulte de l'introduction de la sonde en un point A du champ électrostatique E, auquel correspond le potentiel V. La solution est donnée par la fonction φ telle que (²)

$$\varphi = V(r, \theta) - V\left(\frac{a^2}{r}, \theta\right),$$

ce qui s'écrit ici

$$\varphi = -E\sqrt{r^2 + b^2 + 2br\cos\theta} + \frac{E}{r}\sqrt{a^4 + b^2r^2 + 2bra^2\cos\theta}.$$

Si maintenant le fil de sonde porte la charge Q par unité de longueur la fonction potentielle résultante au voisinage de S sera

$$\varphi' = \varphi + 2Q\,\mathrm{Log}\,r.$$

Il s'agit d'un potentiel au sens de l'électrostatique, mais nous admettrons qu'en champ ionisé les ions suivent les lignes de force orthogonales aux équipotentielles déterminées en égalant φ' à une constante : ceci étant très approximativement réalisé à cause de la définition de E. A la surface de la sonde l'expression du champ E_S s'obtient facilement et a pour expression si la charge Q est assez faible :

$$E_S = \frac{2Q}{a} - 2E\,\frac{a + b\cos\theta}{\sqrt{a^2 + b^2 + 2ab\cos\theta}}.$$

Posons $Q_0 = aE$; si $|Q| < Q_0|$ ce champ s'annule pour un certain point déterminé par l'angle θ_1 tel que

$$\frac{Q}{Q_0} = -\frac{a + b\cos\theta_1}{\sqrt{a^2 + b^2 + 2ab\cos\theta_1}},$$

ce que nous écrirons inversement

$$\theta_1 = F\left[\frac{Q}{Q_0}\right].$$

Pour $\theta_1 = \pi$, $Q = Q_0$ et nous voyons que la charge limite du cylindre de sonde est la même que si nous avions supposé E uniforme ($a/b = 0$).

Si $|Q| < |Q_0|$ le flux d'ions capté conduit à l'expression de la caractéristique de sonde : ρ étant la densité de charge d'espace et k la mobilité ionique il vient

pour l'expression du courant de charge

$$I = k\rho \int_{\pi}^{\theta_1} E_s \, ds$$

si ds est l'élément d'aire à la surface du cylindre. On a en explicitant E_s,

$$I = 2k\rho\left[2Q\theta_1 + 2aE\int_{\pi}^{\theta_1} \frac{a + b\cos\theta}{\sqrt{a^2 + b^2 + 2ab\cos\theta}}\,d\theta\right].$$

Posons

$$\int_{\pi}^{\theta_1} \frac{a + b\cos\theta}{\sqrt{a^2 + b^2 + 2ab\cos\theta}}\,d\theta = \mu(\theta_1) = \lambda\left(\frac{Q}{Q_0}\right),$$

il vient l'expression de la partie non rectiligne de la caractéristique de sonde

$$I = 4k\rho Q_0\left[\frac{Q}{Q_0}F\left(\frac{Q}{Q_0}\right) + \lambda\left(\frac{Q}{Q_0}\right)\right].$$

Pour une valeur nulle de a/b cette formule se réduit à la formule déjà établie (1).

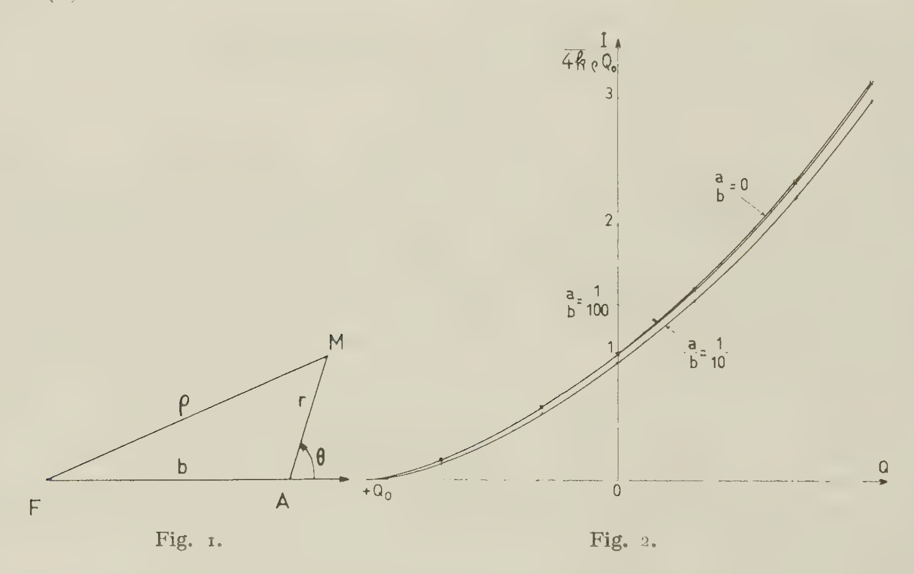


Fig. 1. Fig. 2.

Nous avons tracé les courbes représentant $I/4k\rho Q_0$ pour des valeurs de a/b égales à 0, 1/100, 1/10 sur la figure 2.

Nous voyons qu'on commet une erreur dans la détermination des potentiels par prolongement de la partie rectiligne de la caractéristique si a/b n'est pas nul.

Mais pratiquement comme les phénomènes présentés par la décharge couronne empêchent d'approcher très près du fil émissif la valeur $a/b = 1/10$ ne sera jamais réalisée pratiquement avec des sondes de faible rayon utilisées. La figure 2 montre que pour des divergences très faibles et égales à celles existant dans les mesures pratiques, l'approximation utilisée en négligeant la non-uniformité du champ est parfaitement légitime.

2. Passons maintenant au cas où le cylindre extérieur peut être le siège d'un phénomène de contre-émission libérant des ions de signe contraire de ceux du fil émissif. Dans ce cas la caractéristique de sonde se compose de deux parties rectilignes raccordées par un coude dont nous (³) obtenons l'équation en écrivant que le flux d'ions est en réalité la somme des flux d'ions positifs et négatifs captés. Si k_+, ρ_+ se rapportent aux ions positifs k_-, ρ_-, aux ions négatifs il vient

$$I = 4Q_0 k_- \rho_- \left[\left(\frac{k_+\rho_+}{k_-\rho_-} - 1\right)\left(\frac{Q}{Q_0}F\left(\frac{Q}{Q_0}\right) + \lambda\left(\frac{Q}{Q_0}\right)\right) - \frac{k_+\rho_+}{k_-\rho_-}\left(\mu(\pi) + \frac{Q}{Q_0}\pi\right)\right].$$

L'application numérique faite pour les mêmes valeurs de a/b nous montre qu'ici aussi l'écart avec la formule simple déjà fournie (³) est négligeable pour les cas pratiques.

Or expérimentalement les caractéristiques de sonde dans le cas de la contre-émission en champ cylindique ne sont pas conformes à leur expression théorique tout au moins pour la partie où interviennent les ions de contre-émission. Comme nous venons de montrer que cette perturbation n'est pas due à la non uniformité du champ on doit penser que c'est la présence de la sonde elle-même qui perturbe le phénomène de contre-émission en portant « ombre » sur la paroi du cylindre extérieur.

(*) Séance du 12 mai 1958.

(¹) R. Cochet et J. Dupuy, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2387.

(²) Durand, *Électrostatique et Magnétostatique*, Masson, Paris, 1953.

(³) J. Dupuy, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1737.

ÉLECTRONIQUE. — *Alimentation stabilisée à transistors* 5-9 V, 800 mA. Note (*) de MM. **Harald Hahn** et **Michel Sauzade**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans les appareils électroniques de précision, il est intéressant de pouvoir disposer de sources d'alimentation stabilisées à faible tension continue, capables de débiter de fortes intensités; il en est ainsi pour le chauffage des lampes, la polarisation des transistors et le chauffage des lampes éclairant des cellules photoélectriques.

Nous avons réalisé une alimentation stabilisée à l'aide de transistors car les caractéristiques de ces derniers conviennent parfaitement dans les applications de ce genre. Le principe d'une telle alimentation est analogue à celui d'une alimentation stabilisée haute tension à tubes à vide, mais les caractéristiques particulières des transistors en rendent la réalisation notablement différente.

L'alimentation est constituée par un élément en série S (transistor de

puissance) (*fig.* 1) commandé par un amplificateur à courant continu A dont la tension de sortie est proportionnelle à la différence entre une fraction de la tension stabilisée et une tension de référence E.

a. Tension de référence. — On utilise une diode régulatrice au silicium qui permet d'obtenir dans la région de Zener une tension à peu près indépendante du courant inverse. Le coefficient de température de cette diode (THP 26) est de + 0,08 %/° C, soit 5,6 mV. Pour compenser l'influence de la température, nous plaçons trois diodes au silicium polarisées dans le

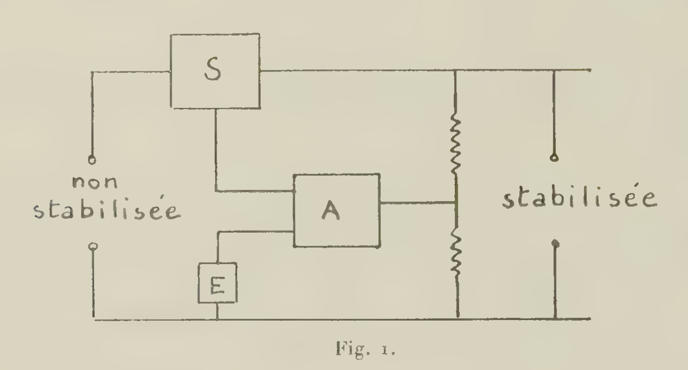


Fig. 1.

sens direct, en série avec la diode régulatrice. La chute de tension, pour un courant constant, variant d'environ — 1,8 mV/° C, on réalise ainsi une tension de référence à peu près indépendante de la température.

b. Amplificateur (*fig.* 2). — L'amplificateur est du type différentiel; il est constitué par deux transistors appariés utilisés dans un montage « émetteur à la masse ». Ce circuit a l'avantage d'être peu sensible aux variations de la température. Pour augmenter le gain en tension de l'amplificateur différentiel on lui demande de ne fournir qu'une puissance très réduite et il devient alors nécessaire de commander l'élément régulateur par l'intermédiaire d'un amplificateur de puissance. Ce dernier est constitué par deux transistors TR_2 et TR_3 en cascade, montés en « émetteur asservi ». L'élément de régulation est un transistor OC 16 (TR_1) monté aussi en « émetteur asservi ».

Pour respecter la polarisation des transistors PNP, il est nécessaire que le potentiel de l'émetteur du transistor de puissance TR_1 soit positif par rapport au potentiel de sa base; il faut donc que la tension du collecteur du transistor TR_3 soit négative et plus grande en valeur absolue. On ne peut donc pas alimenter l'étage d'entrée par la tension régulée, pratique courante dans les alimentations stabilisées à tubes à vide. La tension nécessaire est obtenue à l'aide d'un montage doubleur de tension à partir du transformateur d'alimentation. Cette tension est régulée au moyen de la diode régulatrice DR_2 placée entre les points A et B. Toutefois, R. D. Middlebrook ([1]) ayant montré qu'on pouvait diminuer la résistance

de sortie en reliant la diode DR_2 au point C, nous avons amélioré les qualités de l'alimentation en connectant la diode entre les points A et C.

Nous avons obtenu les résultats suivants pour la charge nominale de 800 mA et une tension de 6 V, qui conviennent pour l'alimentation

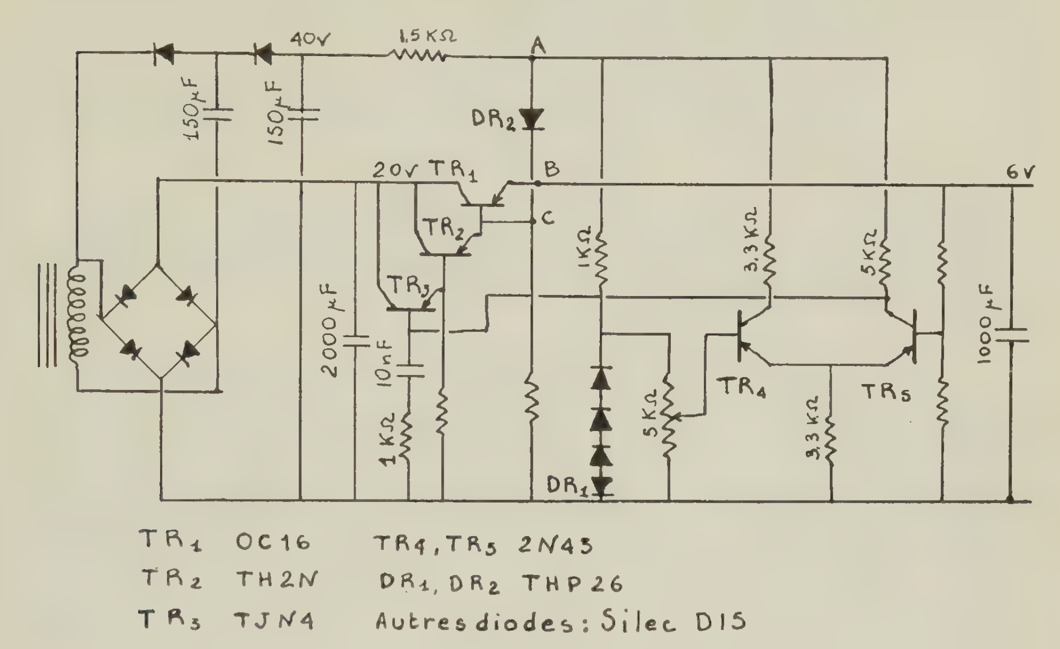


Fig. 2.

de la lampe éclairante de l'amplificateur galvanométrique décrit précédemment [2] :

Résistance de sortie : 0,003 Ω;

Fluctuation de la tension d'alimentation :

— pour une variation de — 15 % la tension de sortie change de — 3,6 mV;

— pour une variation de + 15 % la tension de sortie change de +2,8 mV.

La force électromotrice équivalente au bruit de fond dans la bande 2 Hz-100 kHz est d'environ 0,3 mV.

Lorsqu'on fait débiter brusquement 800 mA à l'alimentation, la chute de tension maximum est de 25 mV, 40 μs sont nécessaires pour que la tension reprenne sa valeur initiale.

Lorsqu'on coupe le courant de 800 mA brusquement, la variation maximum de tension est de 40 mV; la tension retournant à sa valeur initiale en 60 μs.

Entre 25 et 35° C le coefficient de température est d'environ 0,018 %.

Il est bien évident que moyennant des modifications convenables de certains éléments, le schéma que nous donnons ici permettrait de stabiliser

des alimentations de tensions et courants différents; nous donnerons sous peu les résultats obtenus pour une alimentation de 60 V, 15 A.

(*) Séance du 5 mai 1958.

(1) R. D. Middlebroock, *Proc. Inst. Rad. Engrs.*, 45, 1957, p. 1502.

(2) M. Sauzade, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 727.

(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité, Fontenay-aux-Roses, Seine; Laboratoires de Recherches de la Régie Nationale des Usines Renault.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Essai rapide des stabilisateurs électroniques de tension continue.* Note (*) de MM. **Frantz Perrier** et **Louis d'Ast**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Le laboratoire d'Optique Électronique de Toulouse utilise un grand nombre de stabilisateurs de tension de provenances diverses : les uns achetés, la plupart construits au laboratoire. Ils ont tous été étudiés par enregistrement graphique et nous reviendrons dans un autre article sur les résultats importants de cette étude. Mais nous avons aussi été conduits à mettre au point une méthode rapide d'essai, qui mette en évidence les points faibles de chaque stabilisateur, qui permette la mesure des fréquences de résonance, de l'instabilité, c'est-à-dire de la tendance plus ou moins grande à entrer en oscillation.

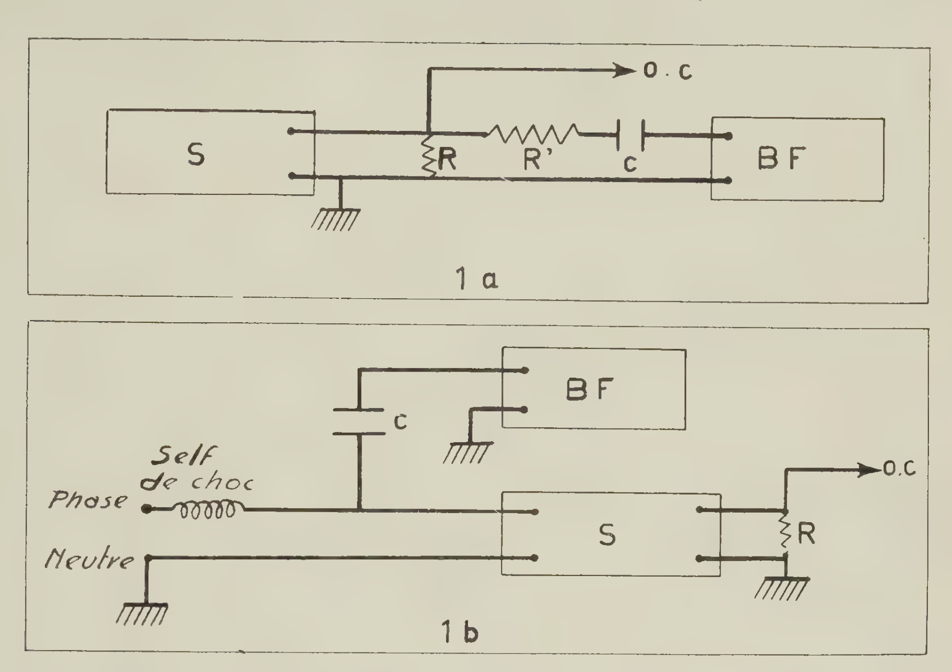
Dans chacun des essais le stabilisateur fonctionne dans ses conditions normales d'emploi, il débite dans une résistance R son courant nominal.

1. La figure 1 *a* schématise l'un des moyens employés. Le générateur de signaux sinusoïdaux envoie à travers un condensateur C et une résistance R′ (bien plus grande que R) une *intensité* d'amplitude constante, dont on fait varier la fréquence.

On note à l'aide d'un voltmètre électronique ou d'un oscillographe (O. C.) la tension alternative aux bornes de la résistance R. L'oscillographe, moins précis que le voltmètre, a l'avantage d'indiquer par les déformations des courbes, les résonances sur les harmoniques. Il est d'ailleurs préférable de faire un essai préliminaire à l'aide d'un générateur de signaux carrés, de peur de laisser échapper une résonance trop aiguë ou à fréquence trop élevée. L'essai en signaux sinusoïdaux permet aussi de mesurer la bande passante ΔN à 3 dB, donc pour chaque fréquence de résonance N_0 de calculer, soit le coefficient de surtension $Q = N_0/\Delta N$, soit le coefficient d'amortissement $\alpha = (1/2)\,(\Delta N/N_0)$, c'est-à-dire le rapport de l'amortissement à l'amortissement critique.

Le stabilisateur est d'autant plus instable que Q est plus grand ou α plus petit. Cet essai doit succéder aux mesures usuelles de facteur de stabili-

sation ou de résistance de sortie; il n'a d'intérêt que pour des stabilisateurs de bonne qualité. Nous avons par exemple essayé certains stabilisateurs sans leur trouver de fréquence de résonance : cela résultait de leur résistance de sortie élevée et non du soin de leur construction.



Voici trois exemples de mesures :

	N_0 (kHz).	Q.	α.
I	18	9	1/18
	3 000	1,5	1/3
II	85	3	1/6
III	55	11	1/22
IV	40	8	1/16

I et II sont deux stabilisateurs commerciaux, le premier présente deux résonances. Les essais III et IV se rapportent à un stabilisateur décrit par M. J. Pardies [1]. Nous avons modifié la valeur de la capacité aux bornes de sortie; elle était égale à 0,125 μF dans l'essai III et à 0,25 μF dans l'essai IV. On peut d'ailleurs exploiter davantage les mesures. Une étude du montage précédent, lorsque C varie, montre que ce stabilisateur est équivalent au condensateur C en parallèle avec une bobine de paramètres $L = 65 \mu H$, $r = 1,6\ \Omega$. La résistance r ainsi déterminée est d'ailleurs voisine de la résistance de sortie mesurée en continu. La figure 2 résume l'ensemble des mesures relatives à cet essai III.

2. La figure 1 *b* indique un moyen équivalent de conduire l'essai; le signal est injecté par le secteur. On retrouve les fréquences de résonance.

Cet essai est moins précis que le précédent, mais il renseigne sur la sensibilité du stabilisateur étudié aux perturbations véhiculées par le secteur; il permet d'expliquer certains modes anormaux de fonctionnement.

Lors de la mise au point d'un stabilisateur, une résonance malencontreuse sur l'émetteur local de la Radiodiffusion, avait amené des difficultés que l'on ne comprit pas immédiatement.

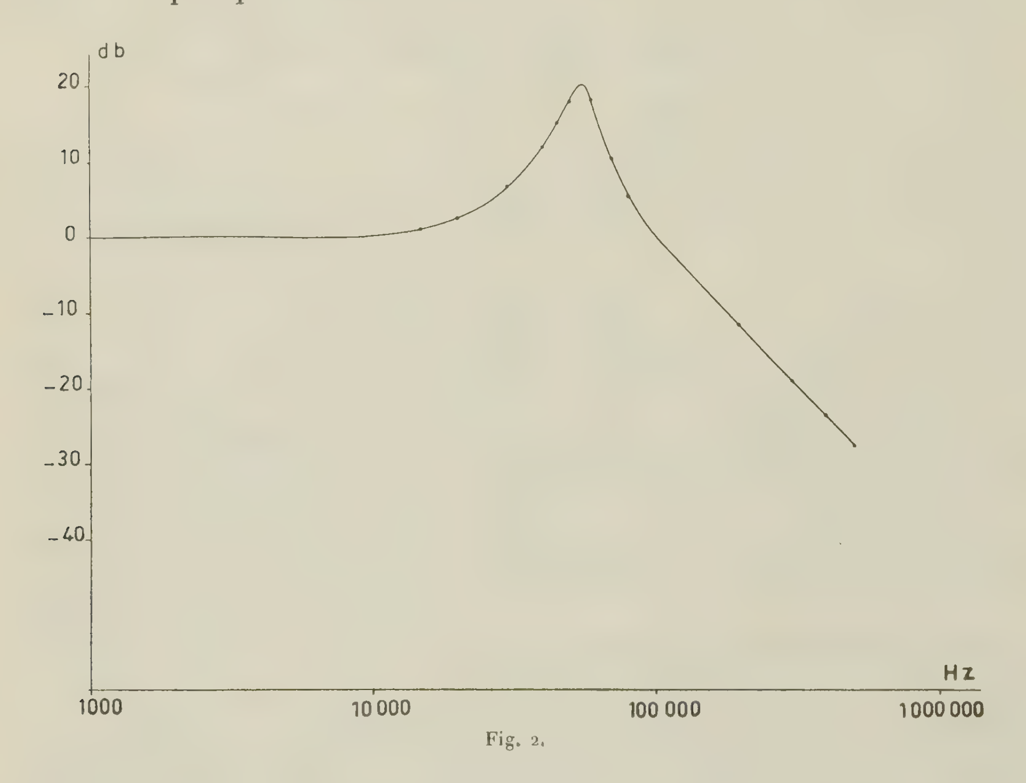


Fig. 2.

Conclusion. — Les essais précédents n'utilisent que du matériel usuel, ils n'exigent aucun démontage et donnent des résultats numériques d'interprétation facile. Ils indiquent les retouches à effectuer et en montrent immédiatement les effets.

(*) Séance du 12 mai 1958.

(1) *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 63 S.

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Spectre d'énergie d'un faisceau d'électrons de 40 kV « réfléchi » par un objet métallique.* Note (*) de MM. **Ferdinand Pradal** et **Robert Saporte**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Les spectres d'énergie des électrons réfléchis sur différentes cibles métalliques sont étudiés à l'aide d'un spectrographe magnétique. L'effet de l'état cristallin de la cible et l'apparition d'une perte lointaine dans le cas des faibles déviations, sont mis en évidence.

L'étude des spectres d'énergie des électrons rapides « réfléchis » par des objets métalliques a fait l'objet d'un nombre relativement restreint de travaux ([1]). Nous avons repris cette étude en l'étendant à l'analyse des pertes lointaines, ainsi qu'au cas des grandes déviations et en précisant l'influence de l'état cristallin de la cible.

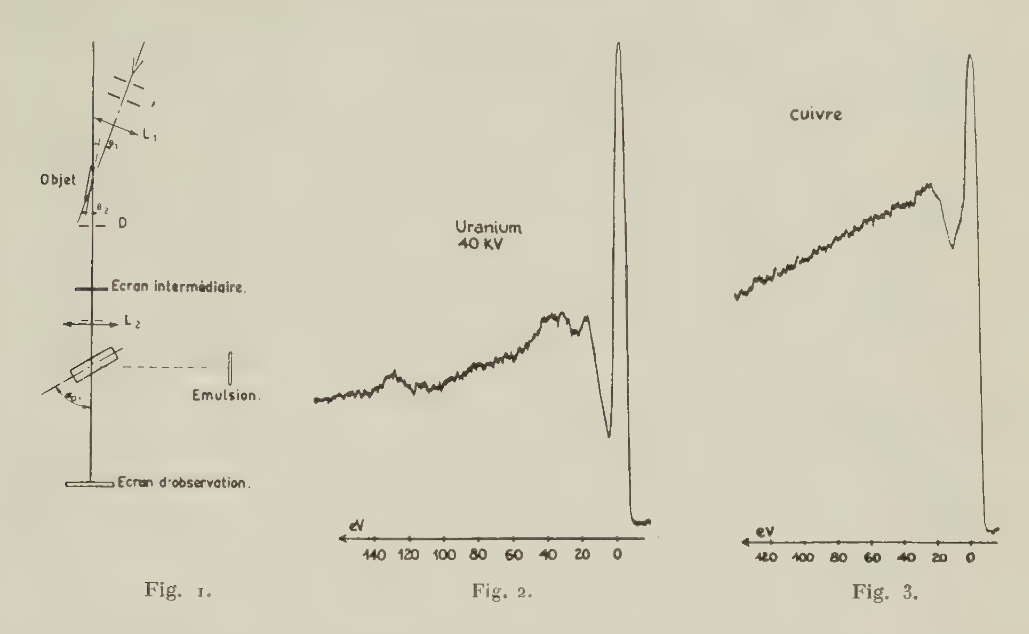


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Le montage que nous avons utilisé est montré par la figure 1. Le diaphragme D, placé au-dessous du point d'impact du faisceau sur l'objet, sert d'ouverture d'entrée pour le spectrographe magnétique ([2]). Un second diaphragme, placé dans le plan de la lentille de focalisation L_2 limite à $1{,}5.10^{-3}$ rad environ l'ouverture du faisceau analysé. L'écran intermédiaire amovible permet l'observation des conditions de réflexion et, le cas échéant, des diagrammes de diffraction. En agissant sur l'inclinaison du système d'illumination et de l'objet nous pouvons sélectionner le pinceau donnant un point de diffraction, une portion d'anneau ou le fond continu.

1. Surfaces rayées : spectre de pseudo-réflexion. — Nous avons vérifié, avec des surfaces rayées, que nous obtenions des spectres de pseudo-réflexion semblables à ceux obtenus par transmission avec des films. Ceci peut présenter un intérêt pour des échantillons difficiles à obtenir sous forme de film ; c'est le cas de l'uranium, avec lequel nous avons obtenu le spectre montré par la figure 2, présentant des pertes lointaines intenses et séparées.

2. Surfaces polies. — L'objet, poli dans les conditions requises pour la microscopie électronique par réflexion, est nettoyé par pulvérisation cathodique dans l'appareil et chauffé à des températures mesurées de l'ordre de 250°, afin d'éviter la contamination.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

a. Faibles déviations ($\theta_1 + \theta_2 < 4°$). — *Échantillons à couche superficielle ordonnée :* Avec un bon monocristal, la plus grande partie de l'énergie réfléchie est concentrée dans les points de diffraction; l'intensité du fond continu est très faible. Le relevé microphotométrique du spectre donné par le point le plus proche du spot central est montré par la figure 4. Notons sa quasi-continuité, avec une perte d'énergie de l'ordre de 5 eV.

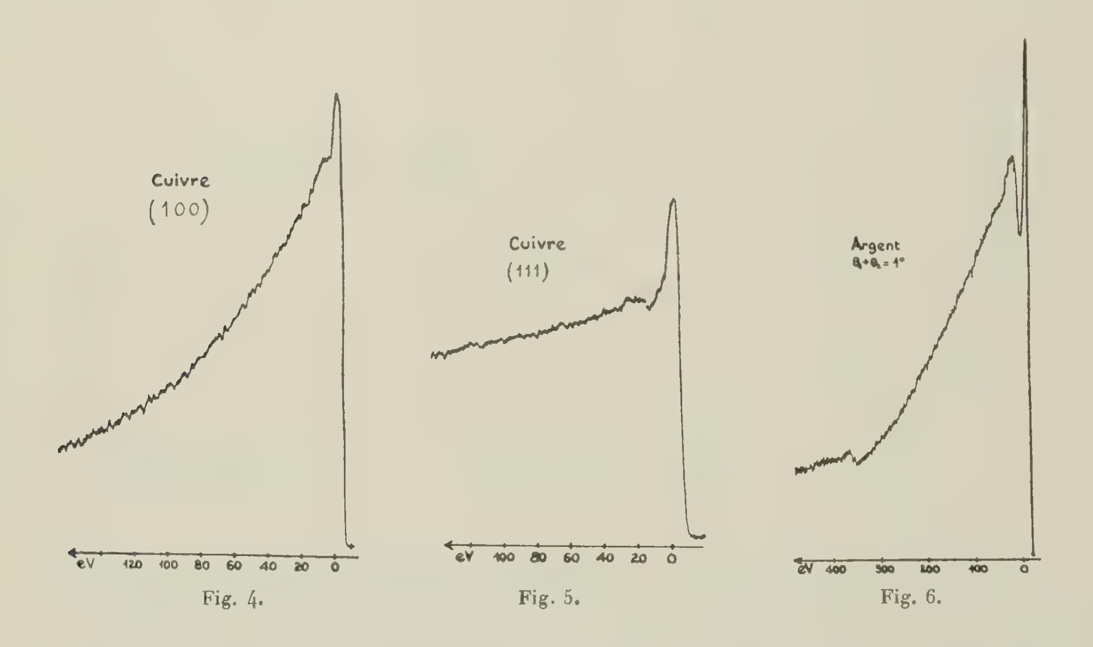


Fig. 4. Fig. 5. Fig. 6.

Avec des monocristaux moins parfaits, le fond continu est plus important et se superpose aux points. La figure 5 montre un spectre relevé dans ces conditions. Un spectre semblable est obtenu en analysant une portion d'anneau avec un échantillon polycristallin. Le fossé se creuse d'autant plus que le fond continu est plus intense.

En sélectionnant une portion de ce fond continu, on obtient le spectre classique de la figure 3.

Échantillons à couche superficielle non ordonnée : L'éclairement de l'écran intermédiaire présente un aspect sensiblement uniforme, on retrouve les spectres de la figure 3.

Remarque. — Pertes lointaines : Le spectrographe magnétique utilisé permet l'observation de spectres étendus, pouvant mettre en évidence des pertes supérieures à 1/50e de l'énergie du faisceau incident.

Pour tous les échantillons examinés (Cu, Ni, Ag, Pt, Pb, Al, Cr, Bi, U, MO, Mn) et pour toutes les tensions d'accélération utilisées (de 25 à 70 kV) on distingue une raie diffuse vers 360 eV paraissant souvent se

dédoubler (*fig.* 6). Cette perte présente les caractéristiques suivantes :

— Son intensité, très faible pour les métaux de numéro atomique peu élevé, augmente pour les métaux qui suivent dans la classification;

— Sa valeur est indépendante de l'énergie du faisceau incident, et paraît varier de quelques électronvolts avec la nature du métal, semblant diminuer pour les métaux lourds.

Des pertes de valeur comparable ont été observées en transmission ([3]). Il ne semble pas que celles que nous trouvons aient la même origine.

Nous nous sommes assurés que le phénomène n'était pas dû à une couche de contamination. En effet :

— un diagramme de diffraction demeurait observable pendant plusieurs heures, prouvant l'état satisfaisant des surfaces observées;

— un échantillon de graphite donne une raie très peu intense; elle est au contraire bien visible avec un échantillon de platine chauffé à 800° et un objet de CuO porté à 450°.

b. Grandes déviations ($\theta_1 + \theta_2 > 4°$). — Les phénomènes signalés précédemment (diffraction et perte à 360 eV) ne sont plus observables lorsque $\theta_1 + \theta_2$ devient supérieur à 4°; nous avons fait des expériences jusqu'à $\theta_1 + \theta_2 = 40°$.

Les spectres sont dans tous les cas du type montré par la figure 3.

(*) Séance du 12 mai 1958.

([1]) *Voir* par exemple : W. KLEINN, *Optik*, 2, 1954, p. 226-243.

([2]) *Voir* FERT et PRADAL, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 54.

([3]) J. HILLIER et BAKER, *J. Appl. Phys.*, septembre 1944.

SPECTROSCOPIE. — *Extension du système de bandes de Schumann-Runge de la molécule d'oxygène dans l'ultraviolet proche, en absorption et en émission.* Note (*) de MM. **DENIS RAKOTOARIJIMY**, **SCHAME WENIGER** et **HENRI GRENAT**, présentée par M. André Danjon.

Le système de bandes de Schumann-Runge de la molécule d'oxygène a été étudié à l'aide d'une décharge haute fréquence, tant en absorption qu'en émission. On a identifié 8 nouvelles bandes en absorption entre 1980 et 2 270 Å et 28 nouvelles bandes en émission, entre 2 100 et 3 800 Å.

Parmi les transitions électroniques de la molécule d'oxygène, l'une d'elles, $X^3\Sigma_g^- - B^3\Sigma_u$, a été particulièrement étudiée. Les niveaux de vibration des états électroniques, inférieur et supérieur, ont pu être excités jusqu'à la limite de dissociation ([1]), ([2]). Toutefois, les données obtenues jusqu'ici étaient fragmentaires et ne correspondaient qu'à des domaines spectraux limités. Nous nous sommes proposé, en raison de l'importance

possible de ce système, tant en géophysique qu'en astrophysique, de reprendre systématiquement son étude en absorption et en émission. L'absorption a pu être observée de 1980 à 2 280 Å et l'émission de 2100 à 6 000 Å.

Le dispositif expérimental décrit ici est assez différent de ceux utilisés par les autres auteurs. Nous avons excité un courant d'oxygène commercial, sous pression atmosphérique, par une décharge haute fréquence. Pour obtenir le spectre d'émission, on formait l'image de la luminosité sur la fente du spectrographe. Pour étudier l'absorption, on faisait passer, à travers la décharge, un faisceau de lumière provenant d'un tube à hydrogène, modèle Chalonge. L'image du capillaire du tube à hydrogène était projetée sur la fente du spectrographe. Pour augmenter l'intensité de l'absorption, on isole le maximum de la décharge à l'aide d'un secteur tournant.

Les spectres d'absorption et d'émission ont été photographiés à l'aide d'un spectrographe Hilger E 1, à optique de quartz, donnant une dispersion de 4 Å/mm environ vers 2 000 Å. Quelques spectres d'absorption ont été obtenus à l'aide d'un spectrographe Huet UV 120. La dispersion, dans ce cas, était de 2 Å/mm environ vers 2150 Å. Nous avons pu mesurer ainsi huit nouvelles bandes en absorption. Les longueurs d'onde de leurs origines figurent dans le tableau I, où elles sont soulignées.

Tableau I.

Longueurs d'onde des origines des bandes en absorption.

v''. v'...	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
2..........	–	2020,7 F R	**1998,6** R	**1977,5** R	**1958,1** R	–	–
3..........,	–	2084,3 F R	2060,2 F R	2037,7 F R	2017,1 F R	**1999,0** R	**1982,0** R
4..........	2178,7 G R	2150,9 G F	2125,2 F R	2101,4 F R	2079,4 F R	**2059,5** R	–
5..........	2250,4 G R	2220,8 G R	2193,5 G R	**2168,1** R	**2144,7** R		

F, Futchbauer et Holm [3]; G, Garton et Feast [4]; R, auteurs.

L'arrêt des bandes à $v' = 8$, dans la progression $v'' = 2$, est dû, vraisemblablement, à la limitation instrumentale (1980 Å).

En émission, nous avons mesuré 28 nouvelles bandes. Cinq autres sont probables. Les longueurs d'onde de leurs origines figurent dans le tableau II, où elles sont en caractères gras.

On voit que, tant en émission qu'en absorption, ce système est largement étendu vers de plus grandes valeurs de v'. En réalité, dans nos expériences,

nous avons superposition de l'émission et de l'absorption. Les bandes à $v'' > 6$ et la bande (3,5), signalées par W. R. S. Garton et M. W. Feast, ne sont pas observées ici, probablement parce qu'elles sont plus intenses en émission. Il est remarquable que, quelle que soit la durée d'exposition et malgré la sensibilisation des plaques au salicylate de sodium, il n'ait pas été possible d'observer l'émission au-delà de 2110 Å. C'est-à-dire qu'on n'observe pas de bandes d'émission à $v' > 7$ dans la progression $v'' = 4$, à $v' > 5$ dans la progression $v'' = 3$ et à $v' > 4$ dans la progression $v'' = 2$. Nous nous proposons de discuter ultérieurement ce résultat.

Les mesures faites à plus grande dispersion ont permis de calculer les valeurs de B′ et B″. Elles sont en bon accord avec celles données par Brix et Herzberg [1] pour B′ et celles tirées de la formule $B_v = 1{,}446 - 0{,}016\,(v + 1/2)$ pour B″.

TABLEAU II.

Longueurs d'onde des origines des bandes en émission.

v''. v'...	0.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
4	–	–	–	–	**2178,6** R	**2151,0** R	**2125,2** R	**2101,3** R	**2079,2** R
5	–	–	–	**2282,1** R	**2250,4** R	**2220,9** R	**2193,5** R	**2168,0** R	**2144,5** R
6	–	–	**2396,0** R	**2359,7** R	**2325,9** R	**2294,3** R	**2265,0** R	–	–
7	–	**2521,9** R	2480,3 R F	**2441,4** R	**2405,1** R	**2371,4** R	–	–	–
8	**2661,8** R?	2613,9 R F	2569,2 R F	**2527,5** R	**2488,7** R	–	–	–	–
9	**2763,0** R?	2711,4 R F	2663,4 R F	**2618,6** R	–	–	–	–	–
10	2869,7 R F	2814,2 R F	**2762,4** R?	–	–	–	–	–	–
11	2983,4 L F	2923,4 F	**2867,6** R?	–	–	–	–	–	–
12	3104,3 L R	3039,3 R F	**2979,0** R?	–	–	–	–	–	–
13	3232,9 L R	**3162,5** R	–	–	–	–	–	–	–
14	3370,1 L R	**3293,7** R	**3223,0** R	–	–	–	–	–	–
15	3516,6 L R	**3433,4** R	3356,8 L R	–	–	–	–	–	–
16	3673,2 L R	3583,0 R L	3500,0 L R	–	–	–	–	–	–
17	3841,1 L R	3742,2 L R	**3651,2** R	–	–	–	–	–	–

F, Feast [5]; L, Lochte-Holtgreven et Dieke [6]; R, auteurs.

L'identification de ces nouvelles bandes est difficile. Si, vers 3 000 Å, les têtes des bandes et la structure de rotation sont bien visibles, il n'en est plus de même aux deux extrémités du domaine spectral observé. En effet, dans ces régions, en raison de l'extension des progressions $v'' =$ Cte, il y a une superposition importante de bandes dont les têtes sont voisines. En raison de la température élevée de rotation, les têtes sont pratiquement invisibles et il serait donc illusoire de les rechercher, en absorption, au-dessous de 2 550 Å, à température assez élevée. Ce point peut être important en ce qui concerne l'identification de ces bandes dans le spectre solaire, par exemple.

(*) Séance du 12 mai 1958.

(1) P. Brix et G. Herzberg, *Canad. J. Phys.*, 32, 1954, p. 110.

(2) R. Herman et S. Weniger, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 159.

(3) C. Futchbauer et E. Holm, *Physik. Z.*, 26, 1925, p. 345.

(4) W. R. S. Garton et M. W. Feast, *Nature*, 165, 1950, p. 281.

(5) M. W. Feast, *Proc. Phys. Soc.*, A 63, 1950, p. 549.

(6) W. Lochte-Holtgreven et G. H. Dieke, *Ann. Physik*, 3, 1929, p. 937.

RADIOACTIVITÉ. — *Amélioration possible des masques et filtres protecteurs contre les poussières radioactives.* Note (*) de M. **Pierre-Octave Robert**, présentée par M. Francis Perrin.

Pour les meilleurs filtres, et dans le cas d'une atmosphère très contaminée, la masse retenue par les alvéoles pulmonaires en 8 h représente 80 fois la prise maximum admissible moyenne pour la durée d'une vie. Ces filtres modifiés par l'emploi de deux ou trois couches et l'adaptation à une perte de charge normale pourraient être utilisés durant des dizaines de jours avant que la prise maximum ait été atteinte.

Généralités. — Il faut qu'au total on n'ait pas inhalé une masse de radio-éléments égale à la moyenne des prises maximum admissibles évaluées en milligrammes, M. P. I. (mg), correspondant aux radionuclides pratiquement dangereux.

A. Principe. — On inhale en moyenne *en* 8 h dans une usine 10 mg *de poussière*. Le filtre laisse passer un pourcentage de poussières reçues qui est la pénétration, « Pé », telle que Pé $= 1 - \eta_{\text{moy}}$, si η_{moy} est le rendement moyen du filtre, moyenne des rendements pour les différentes dimensions de la granulométrie.

En 8 h, l'organisme aura inhalé une masse de poussières de

$$10 . \text{Pé} = 10 . (1 - \eta_{\text{moy}}) \text{ mg}.$$

Si τ_r est le pourcentage des radionuclides dangereux figurant dans les

poussières, la masse dangereuse inhalée sera

$$10.\text{Pé}.\eta_r = 10(1-\eta_{\text{moy}}).\eta_r \text{ mg}.$$

Il sera pour le moins nécessaire que

$$\boxed{10(1-\eta_{\text{moy}})\,\eta_r < \text{M. P. I. (mg) moyen.}}$$

Le pourcentage moyen, η_r, est variable ; il est souvent très faible. C'est le cas des conditions normales de travail dans les Centrales et Centres nucléaires, et les conditions dans lesquelles on rencontre les dangers dont nous allons parler ne sont pas du tout les conditions de travail dans ces Centres.

Dans le cas d'accidents de piles, il n'est pas question de laisser longtemps le personnel sur les lieux contaminés ; normalement on prévoit d'utiliser pendant ce laps de temps réduit des « appareils en circuit fermé ». Il est cependant possible de faire des masques à filtres d'une conception particulière, que nous allons présenter, qui permettent de rester très longtemps sur les lieux, et qui seraient utilisables en cas de bombardements atomiques et surtout de traversée ou d'évacuation d'une zone atomisée qui nécessite des séjours beaucoup plus prolongés (plusieurs heures dans le cas de l'évacuation de la zone contaminée par une bombe A et *a fortiori* H, éclatant au sol).

Dans tous les cas, ces masques permettent d'équiper un personnel plus important et à moindre frais.

B. Comparaison entre la masse qui traverse les meilleurs filtres en 8h et les M. P. I. (mg) et leur valeur moyenne. — *a. Filtre rose Schneider-Poelman.* — 1° D'après le rapport C. E. A. n° 77, *le rendement moyen de ce papier mesuré à l'aérosol de bleu de méthylène* (diamètre moyen des particules : 0,3 μ ; pollution : 0,3 g/m²) *est de l'ordre de* 0,995.

Dans ces conditions, il passera à travers le filtre en 8 h une masse de $10 \text{ mg}.5/1000 = 5.10^{-2}$ mg.

Si l'on se reporte à notre Note parue au *Journal de Physique et le Radium* de de décembre 1957, supplément au n° 12, page 155 A, relative aux *Prises maximum tolérables (M. P. I.) en milligrammes et en microcuries pour les radionuclides dangereux dans l'Industrie Nucléaire et pour une exposition unique* on constate que, sur les 25 radionuclides étudiés et dans le *cas* I *de l'inhalation d'une matière soluble :*

pour le 12ᵉ, $^{95}\text{Zr}+^{95}\text{Nb}$, 5.10^{-2} mg représentent 200 fois la M. P. I. ;

pour le 3ᵉ, ^{89}Sr, 5.10^{-2} mg représentent 31 000 fois la M. P. I.

On peut objecter que la matière radioactive ne sera pas constituée d'un seul élément. Une étude que nous avons faite des radionuclides pratiquement dangereux et aussi les plus fréquents, montre que ceux-ci se situent dans les 12 premiers. Il en résulte qu'on peut adopter comme *M. P. I.* (mg) *moyenne :* $2,5.10^{-5}$ mg, relative à $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ et conclure :

En atmosphère très contaminée, la masse que laisse passer le masque utilisant le papier rose Schneider-Poelman représente 2 000 *fois la M. P. I.* (mg) *moyenne.*

Dans le cas IV *de l'inhalation de matière radioactive insoluble, poumon organe critique,* les valeurs des M. P. I. (mg) sont encore plus groupées aux environs de $2,5 \cdot 10^{-5}$ mg et *la conclusion demeure la même.*

2° *Pour l'aérosol rouge organol* (diamètre moyen des particules : 0,2 μ), le rendement est de 0,986 et la pénétration de 14/1000. En conséquence tous les résultats sont multipliés par 2,8 et par suite la masse que le masque laisse passer dans les mêmes conditions est 5 600 *fois la M. P. I.* (mg) *moyenne.*

Nous reconnaissons que nous semblons nous être placés dans la zone des diamètres où le rendement est minimum et où par conséquent la pénétration est maximum, mais il faut préciser que le chiffre 0,995 est le rendement *moyen* de ce papier donné par le rapport n° 77 du C. E. A.

Il convient de faire intervenir aussi la *rétention par le nez* qui arrête les poussières de diamètre supérieur à 10 μ, et surtout la *rétention par les alvéoles pulmonaires.*

Davies donne le pourcentage des particules respirées qui se déposent dans les alvéoles des poumons :

Diamètres (μ)	10	5	2 à 1,5	0,3	0,1
Rétention (%)	10	20	50 à 60	20	50

Il conviendra d'adopter une rétention moyenne des alvéoles pulmonaires de 20 %.

Nous en déduirons qu'en atmosphère très contaminée la masse retenue par les alvéoles pulmonaires en 8 h, *en employant le filtre rose, est en moyenne de* 400 *fois la prise maximum admissible moyenne.*

b. Filtres anglais (H. E. A. F. 6 699 et papier de fibre de verre). — Le rendement de ces filtres fourni par la Note C. E. A. n° 177 est aussi bien pour le bleu de méthylène que pour le rouge organol de 0,999, ce qui donne une pénétration de seulement 1/1000.

Nous en déduisons que, pour les filtres anglais, et en atmosphère très contaminée, la masse retenue par les alvéoles en 8 h *est de* 80 *fois la M. P. I.* (mg) *moyenne.*

En conclusion, en atmosphère très contaminée, aucun masque parmi les meilleurs n'est susceptible d'assurer la protection contre les poussières atomiques.

Filtres a couches multiples. — *Filtres anglais.* — Ainsi qu'il ressort des courbes de la Note C. E. A. n° 177, (*fig.* 13) les filtres anglais ont une perte de charge un peu supérieure à la moitié de celle de filtres « roses », et l'on peut, sans difficulté, *mettre l'un derrière l'autre deux filtres anglais* (avec une dépression d'aspiration du même ordre que celle des filtres roses), ce qui nous donnera une *pénétration de seulement* 1/1 000 000.

Avec le filtre anglais à deux couches, la *masse retenue par les alvéoles pulmonaires* sera de $0,2 \cdot 10^{-5}$ mg.

Il en résulte qu'avec le filtre anglais à deux couches, la M. P. I. (mg) serait atteinte en 12,5 *jours de* 8 *heures.*

Filtres roses Schneider-Poelman. — Le nouveau masque réalisé par le Commissariat à l'Énergie atomique et décrit dans le rapport C. E. A. n° 77 *présente des qualités de perte de charge qui permettent une excellente utilisation des filtres français à couches multiples.*

Dans ce masque, la surface développée est portée à 2,5 m², ce qui a l'avantage de procurer une perte de charge de seulement 1 mm. Si l'on tient à conserver le même poids, on envisagera par exemple *deux couches* de surface développée 1,25 m², ce qui donnera une *perte de charge de 4 mm.* La pénétration sera de $2,5 . 10^{-5}$, et la masse qui traversera en 8 h sera de $2,5 . 10^{-4}$ mg, encore trop forte.

Avec trois couches et une augmentation de poids de 50 %, *on aura une perte de charge de* 6 *mm et la M. P. I. (mg) à ne pas dépasser sera atteinte en* 100 *jours de* 8 *h.*

En conclusion une mise au point des filtres à couches multiples paraît désirable; le même principe de filtres à couches multiples pourrait s'appliquer de façon particulièrement importante pour les abris collectifs prévus pour le cas de bombardements atomiques.

(*) Séance du 12 mai 1958.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence inhibitrice des traces de vapeur d'eau et de corps hydrogénés sur la combustion du carbone.* Note (*) de MM. **Georges Hoynant**, **François Collart**, **Xavier Duval** et **Maurice Letort**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des traces de vapeur d'eau (de 10^{-7} à 10^{-3} en volume) ou de composés hydrogénés dans l'air comburant, diminuent la vitesse de combustion du graphite dans des proportions importantes. Cet effet constitue vraisemblablement une cause de la mauvaise reproductibilité souvent dénoncée des mesures de vitesse de cette réaction.

Des recherches de ce laboratoire sur la combustion du carbone en atmosphère très raréfiée de O_2 [X. Duval (¹); L. Bonnetain (²)] et de CO_2 [F. Boulangier (³)] ont révélé que des traces de composés hydrogénés volatils peuvent ralentir fortement cette réaction. Il était important de rechercher si ce phénomène se manifeste également dans les conditions plus habituelles de la combustion dans l'air à la pression ordinaire.

La méthode a été décrite (⁴), (⁵) : de l'air à pression ordinaire traverse à débit constant un mince lit de grains calibrés de graphite de haute pureté maintenu à température fixe; les teneurs (de l'ordre de 0,1 % en volume)

en CO et CO_2 de l'air sortant sont mesurées de façon continue par absorption dans l'infrarouge.

Dans les présentes expériences, l'air comburant a été soumis à une purification extrêmement poussée. CO_2 est fixé par l'amiante sodé (ascarite) et la majeure partie de l'humidité par le perchlorate de magnésium granulé (anhydrone). Mais l'air du laboratoire contient toujours des traces de gaz insensibles à ces réactifs, notamment CO, H_2 et des hydrocarbures; leur concentration est très variable, mais nous ne l'avons jamais trouvée inférieure à quelques millionièmes. Ces impuretés sont intégralement oxydées (en CO_2 et H_2O) sur amiante palladié à 600° C, puis l'air traverse successivement à raison de 10 l/h deux longs pièges en serpentin (correspondant chacun à 4 m de tube de 12 mm de diamètre) remplis de billes de verre et plongés dans l'oxygène liquide. Nous appelons « air pur » l'air ainsi traité. Compte tenu de la circulation du gaz on ne peut pas attendre que la fraction molaire de H_2O dans cet air tombe à sa valeur d'équilibre pour la température des pièges (10^{-23}). Néanmoins, les impuretés qui peuvent subsister sont sans influence dans nos expériences, les tentatives pour améliorer encore la pureté de l'air en augmentant la longueur des pièges n'entraînant plus aucun effet sur celles-ci. Par contre, la suppression de ces pièges entraîne l'inhibition de la combustion. Tout l'appareil depuis le four à amiante palladié jusqu'au tube en silice où s'effectue la combustion du graphite est en verrerie soudée, sans rodage ni robinet, la graisse à vide ayant un effet inhibiteur malgré sa tension de vapeur minime.

L'air pur peut être chargé à volonté de minimes quantités connues de gaz étrangers au moyen d'une fuite capillaire alimentée sous pression réglable (ou mise en dépression lorsqu'on opère sans inhibition). Lorsque le graphite brûle dans l'air pur à une vitesse sensiblement stationnaire, l'addition de vapeur d'eau ou de H_2 provoque une chute quasi-immédiate des vitesses de formation de CO et de CO_2 (*fig.* 1). Dès qu'on supprime l'inhibiteur ces vitesses reprennent rapidement mais progressivement leurs valeurs normales (tracé supérieur des courbes de la figure 1), compte tenu du fait que ces dernières évoluent lentement pendant tout le cours de la combustion [5]. La figure 1 qui représente deux expériences successives met en évidence la *réversibilité* du phénomène. De telles expériences peuvent être répétées autant de fois qu'on veut, le résultat restant qualitativement identique.

Nous appelons « rapport d'inhibition » (RI) le quotient de la vitesse de réaction en air pur à la vitesse de réaction, toutes conditions égales de par ailleurs, dans l'air chargé d'inhibiteur; ce rapport peut être mesuré pour la formation de CO (RI_{CO}), de CO_2 (RI_{CO_2}) et pour la vitesse globale (RI total). Il est fonction de nombreux paramètres; souvent plus fort pour CO que pour CO_2, il peut atteindre 6 dans des cas extrêmes. Ce phéno-

mène a été étudié en particulier pour des graphites de type Acheson. Leur vitesse de combustion est quasiment stationnaire lorsque la masse brûlée varie entre 10 et 30 % de l'échantillon; c'est dans cet intervalle où l'effet d'inhibition est le plus facile à étudier que celui-ci est à la fois le plus net et le plus réversible.

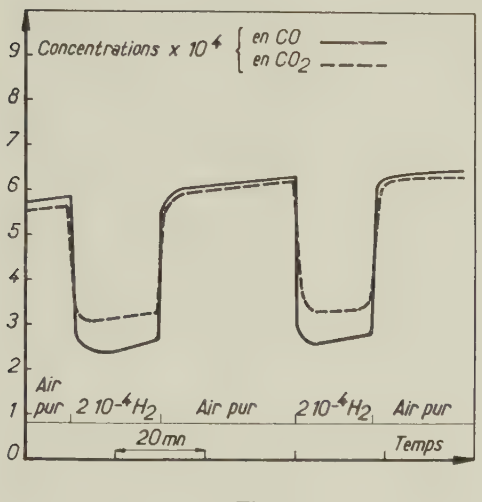


Fig. 1.

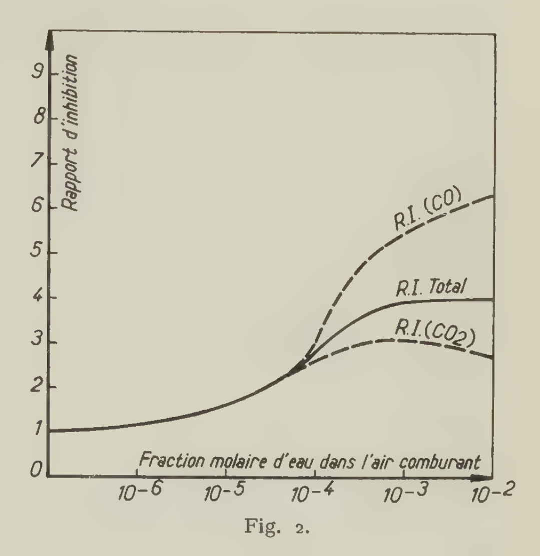


Fig. 2.

L'influence de la température sur le mécanisme est illustrée par les valeurs de la fraction molaire de H_2O ou de H_2 nécessaires pour entraîner un rapport d'inhibition (pour CO) de 2 sur un graphite pur pour spectroscopie (échantillon NC de granulométrie 30-60 ASTM) :

Fraction molaire de.....	H_2O.	H_2.
590°C........................	3.10^{-6}	$135 \ .10^{-6}$
671°C........................	2.10^{-5}	$2,6.10^{-5}$

Ces exemples caractéristiques montrent qu'à 590° C, H_2O est un inhibiteur beaucoup plus puissant que H_2 et que son efficacité varie peu avec la température.

La quasi-équivalence d'efficacité de H_2O et de H_2 à 671° C est due à ce que les traces de H_2 de l'air comburant se transforment en H_2O dans le four en silice ainsi qu'on l'a vérifié; il semble donc qu'elles n'interviennent comme inhibiteur que dans la mesure où elles subissent cette transformation. Cette interprétation est recoupée par l'observation que 1 vol de CH_4 agit comme 2 vol de H_2. Ceci ne permet cependant pas de décider si H_2 et CH_4 ont une influence inhibitrice propre qui serait largement masquée par celle de H_2O.

Pour le même échantillon de graphite (NC 30-60), la figure 2 donne le rapport d'inhibition en fonction de la fraction molaire de H_2O dans l'air

comburant. Pour les valeurs inférieures à 10^{-4} environ l'inhibition affecte de la même façon la formation de CO et de CO_2. Pour 10^{-3}, l'inhibition de la réaction globale (RI total) atteint sa valeur limite. Pour des teneurs plus élevées, on voit que l'inhibition de la formation de CO (RI_{CO}) continue à croître alors que l'inhibition de formation de CO_2 (RI_{CO_2}) diminue; il est vraisemblable que ces variations en sens inverse traduisent l'effet bien connu des traces de H_2O sur la cinétique de combustion de CO en phase gazeuse.

Ces résultats (que nous nous employons à développer) montrent l'extrême sensibilité de la vitesse de combustion du graphite aux traces de corps hydrogénés et particulièrement de l'eau. Dans les expériences analogues effectuées à la pression ordinaire, il ne semble pas qu'on ait jamais étudié cette cinétique avec un gaz comburant de pureté aussi sévèrement contrôlée. Il est donc loisible de penser que ce phénomène explique, au moins pour une part, l'irréproductibilité souvent dénoncée des mesures de la vitesse de cette réaction et de la composition des produits formés.

(*) Séance du 12 mai 1958.

(1) X. Duval, *Thèse*, Nancy, 1954; *Ann. Chim.*, 10, 1955, p. 903.

(2) L. Bonnetain, *Thèse*, Nancy, 1958 (sous presse).

(3) F. Boulangier, *Thèse*, Nancy, 1956; F. Boulangier, X. Duval et M. Letort, *IIIrd Conference on Carbon*, University of Buffalo, 1957 (sous presse).

(4) M. Letort et coll., *J. Chim. phys.*, 47, 1950, p. 548; R. Magrone, *Thèse*, Nancy, 1954.

(5) M. Letort et R. Magrone, *Chem. Eng. Sc.*, 2, 1953, p. 233.

MAGNÉTOCHIMIE. — *Rotation magnétique des halogènes dans les alcanes halogénés.* Note (*) de MM. **Daniel Voigt** et **Fernand Gallais**, transmise par M. Paul Pascal.

La révision et l'extension des mesures relatives aux alcanes halogénés permettent d'attribuer à chaque halogène, dans ce groupe, un module pratiquement constant. Ce module paraît subir une légère dépréciation lorsque plusieurs halogènes s'accumulent sur un même carbone, en complète analogie avec ce qui s'observe dans le domaine du magnétisme et pour la réfraction moléculaire.

Les mesures d'effet Faraday qui portent sur les alcanes halogénés normaux sont en nombre restreint. On relève, sur la table de constantes publiée par de Malleman (1) quatre chlorures, quatre bromures et quatre iodures pour la plupart étudiés par Perkin en 1884 (2) et qui sont les halogénures de méthyle, d'éthyle, de propyle et d'octyle (certaines constantes étant calculées pour le produit liquide, à partir de mesures sur la vapeur).

Plusieurs de ces constantes paraissent légèrement aberrantes, car si l'on tient compte de la valeur de l'incrément habituel d'un CH_2 ($7,3.10^{-5}$ rad.),

elles ne se placent pas normalement dans leur série, compte tenu du nombre d'atomes de carbone des molécules correspondantes.

Il est donc assez difficile de calculer avec une précision suffisante la contribution des halogènes à la rotation moléculaire de ces composés. C'est pourquoi il nous a paru utile d'accroître le nombre des dérivés étudiés dans cette série tout en répétant certaines des mesures déjà publiées.

Notre travail porte sur des échantillons commerciaux d'origines diverses. Chaque produit a été soumis à plusieurs distillations sur CO_3K_2 anhydre (et si nécessaire sur SO_3K_2) et ses constantes physiques habituelles ont été mesurées pour en vérifier la pureté.

Le tableau ci-après résume nos résultats qui ont été obtenus dans des conditions déjà décrites [3] : t est la température des mesures, D_4^t la densité. Les rotations sont données pour la radiation jaune du mercure ($\lambda = 0{,}578\,\mu$), ρ, $[\rho]$, $[\rho]_M$ désignant les constantes de Verdet, les constantes spécifiques et les constantes moléculaires. Ces dernières sont indiquées en minutes et en radians pour permettre la comparaison avec d'autres publications. Enfin $[\rho]_x$ est la rotation atomique de l'halogène combiné, telle qu'on l'obtient en retranchant la contribution des radicaux hydrocarbonés ($[\rho]_C = 3{,}7$, $[\rho]_H = 1{,}8.10^{-5}$ rad) présents dans chaque molécule, tandis que $[\Omega]_M$ désigne la rotativité, produit de la rotation moléculaire par le facteur $9n/(n^2+2)^2$.

Pour les composés qui ont déjà fait l'objet de mesures, nous avons signalé par un astérisque les constantes publiées antérieurement.

On voit que les moyennes calculées pour les modules atomiques de chacun des halogènes correspondent à des résultats assez homogènes. Ce module moyen convient en général au calcul des constantes moléculaires non seulement des dérivés monohalogénés, mais aussi des dérivés polyhalogénés, à condition qu'il n'y ait pas plus d'un atome halogène lié à un même atome de carbone.

	$[\rho]_M$ calculé.	$[\rho]_M$ mesuré.
ClH_2C-CH_2Cl..........	$7{,}4 + 7{,}2 + (2 \times 12{,}2) = 39{,}0.10^{-5}$ rad	$39{,}2.10^{-5}$ rad
$ClH_2C-CHCl-CH_2Cl$..	$11{,}1 + 9{,}0 + (3 \times 12{,}2) = 56{,}7$	56,6
BrH_2C-CH_2Br..........	$7{,}4 + 7{,}2 + (2 \times 25{,}7) = 66{,}0$	69,5
$BrH_2C-CH_2-CH_2Br$....	$11{,}1 + 10{,}8 + (2 \times 25{,}7) = 73{,}3$	74

Par contre, lorsque plusieurs halogènes sont fixés sur le même atome de carbone, l'emploi de ces modules semble moins satisfaisant. Pour le chlore, l'incrément moyen est alors un peu plus faible et paraît décroître quand le nombre d'atomes Cl fixés sur un même carbone augmente.

En effet pour	CCl_4.............	$[\rho]_M = 47{,}7.10^{-5}$ rad,	on trouve	$[\rho]_{Cl} = 11{,}0.10^{-5}$ rad
»	$CHCl_3$............	39,7	»	11,4
»	CH_3CCl_3..........	48,2	»	11,8
»	CH_2Cl_2...........	30,9	»	11,8
»	CH_3CHCl_2.........	38,2	»	11,8
»	$CH_3CCl_2CH_3$.......	45,4	»	11,8

	t (°C).	D_4^t.	ρ (mm).	ρ_e (mm).	$10^2 \cdot \rho_M$ (mm).	$10^4 \cdot \rho_M$ (rad).	$10^4 \cdot [\rho]_x$ (rad).	n^t.	$10^5 [\Omega]_M$ (rad).
				Chloroalcanes.					
$ClCH_3$ .....(*)	–	–	–	–	–	21,3	12,2		17,4
ClC_2H_5 .....(*)	–	–	–	–	–	28,6	12,2	–	23,3
ClC_3H_7	(*) –	–		–	–	(35,3)		–	28,2
	20,0	0,8914	0,01400	0,01569	123,3	35,9	12,2	1,3886	28,8
ClC_4H_9	20,0	0,8863	0,01418	0,01600	148,1	43,1	12,1	1,4015	34,6
ClC_5H_{11}	20,0	0,8769	0,01430	0,01630	173,9	50,6	12,3	1,4119	40,3
ClC_6H_{13}	20,0	0,8779	0,01449	0,01650	199,1	57,9	12,3	1,4194	45,9
ClC_8H_{17}				–	–	72,5	12,3	1,4306	57,0
					Moyenne.....		12,2		
				Bromoalcanes.					
$BrCH_3$ .....(*)	–			–	–	33,3	24,2 (**)	–	26,1
BrC_2H_5	(*) –					(41,6)			32,8
	20,0	1,4576	0,01926	0,01322	144,1	41,9	25,5	1,4240	33,1
BrC_3H_7	(*) –	–			–	(48,3)		–	38,0
	20,0	1,3498	0,01862	0,01380	169,7	49,4	25,7	1,4330	38,8
BrC_4H_9	20,0	1,2757	0,01816	0,01423	194,9	56,7	25,7	1,4391	44,3
BrC_5H_{11}	18,0	1,2198	0,01783	0,01460	220,5	64,1	25,8	1,4442	49,9
BrC_6H_{13}	17,0	1,1753	0,01751	0,01490	245,3	71,3	25,7	1,4480	55,4
BrC_7H_{15}	19,0	1,1378	0,01717	0,01509	270,3	78,6	25,7	1,4520	60,8
BrC_8H_{17}	(*)	–	–	–	295,6	86,0	–	–	66,6
	19,6	1,1100	0,01701	0,01532	295,5	86,0	25,8	1,4551	66,4
					Moyenne.....		25,7		
				Iodoalcanes.					
ICH_3	(*) –	–	–	–	–	(63,7)	–	–	46,5
	20,0	2,2794	0,03571	0,01566	222,2	64,6	55,5	1,5307	47,2
IC_2H_5	(*) –	–	–		–	(71,0)		–	52,7
	20,0	1,9366	0,03072	0,01586	247,2	71,9	55,6	1,5128	53,2
IC_3H_7 ......(*)	–	–	–	–	–	79,6	55,9	1,5051	59,3
IC_4H_9	20,0	1,5993	0,02582	0,01614	297,0	86,4	55,4	1,5000	64,6
IC_5H_{11}	20,0	1,5170	0,02481	0,01635	323,8	94,2	55,9	1,4958	70,6
IC_8H_{17} .....(*)	–	–	–	–	–	116,2	56,0	–	87,6
					Moyenne.....		55,7		

(**) Ce chiffre, qui résulte de mesures déjà anciennes et que nous n'avons pas été à même de vérifier, n'a pas été pris en considération pour l'établissement du module moyen du brome.

Une constatation analogue a été faite par Pascal ([4]) à propos du diamagnétisme des mêmes composés en ce sens que la contribution d'un atome halogène est fortement diminuée (jusqu'à 20 %) lorsque plusieurs de ces atomes sont liés à un même carbone; toutefois, l'effet que nous observons paraît moins important. Le même phénomène est apparent aussi en réfraction moléculaire ([5]) tout au moins dans le cas des composés chlorés, car pour les

autres composés halogénés, en accord avec ce que nous observons en effet Faraday, la variation du module atomique est plus irrégulière.

(*) Séance du 12 mai 1958.

(1) R. de Mallemann, *Constantes sélectionnées : pouvoir rotatoire magnétique*, Paris, Hermann et Cie, 1951.

(2) W. H. Perkin, *J. Chem. Soc. Trans.*, **45**, 1884, p. 421.

(3) F. Gallais et D. Voigt, *Comptes rendus*, **242**, 1946, p. 1292.

(4) P. Pascal, *Comptes rendus*, **217**, 1943, p. 657.

(5) A. I. Vogel, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 1834.

(*Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Toulouse*).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches dans la série des tétrazoles. Sur la synthèse de « radicaux libres » renfermant un noyau tétrazolique.* Note (*) de M. **Oleg Gryszkiewicz-Trochimowski**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le bromure de phényl-magnésium et l'iodure de *p*-xényl-magnésium donnent respectivement avec le méthyl-3 tétrazol-carboxylate-5 d'éthyle le diphényl- et le di-*p*-xényl-(méthyl-3 tétrazolyl-5) carbinol dont les chlorures respectifs forment par déshalogénation à l'aide du mercure des « radicaux libres » facilement oxydables en leurs peroxydes (1).

On ne trouve que peu d'indications au sujet de l'existence de radicaux libres à noyaux hétérocycliques, en particulier les radicaux libres — analogues aux tri-aryl méthyles portant au lieu d'un aryle un reste tétrazolyle n'ont pas été décrits jusqu'à ce jour. Pourtant leur existence, leurs propriétés physiques et chimiques présentent un intérêt théorique certain.

Pour réaliser la synthèse de tels radicaux nous avons préparé d'abord par action du bromure de phényl-magnésium ou de l'iodure de *p*-xényl-magnésium (2) sur le méthyl-3 tétrazol-carboxylate-5 d'éthyle respectivement les :

Di-phényl-(méthyl-3 tétrazolyl-5) carbinol (I). Aiguilles blanches F (acétone-éther) 146-146°,5.

Di-p-xényl-(méthyl-3 tétrazolyl-5) carbinol (II). Cristaux microscopiques blancs F (toluène) 170-175° (décomposition avec formation de di-*p*-xényl-cétone).

$(C_6H_5)_2C(OH)$—C (noyau tétrazolique : N, N, N, N—CH_3)

(I)

$(p\text{-}C_6H_5\text{—}C_6H_4)_2C(OH)$—C (noyau tétrazolique : N, N, N, N—CH_3)

(II)

En remplaçant dans ces alcools l'hydroxyle par le chlore (soit par action de ClH, soit par action de CH_3COCl) on obtient les chlorures correspondants :

Di-phényl-(méthyl-3 tétrazolyl-5 chlorométhane. Poudre blanche microcristalline F (éther-éther de pétrole) 84°,5-85°,5.

Di-p-xényl-(méthyl-3 tétrazolyl-5) chlorométhane. Aiguilles microscopiques blanches F (acétone) 123-125° (avec décomposition). Ce chlorure donne avec l'acide nitrique concentré une coloration vert-foncée qui disparaît en quelques minutes. Les deux chlorures sont solubles dans le benzène.

La deshalogénation à l'aide de mercure des chlorures obtenus se fait très facilement et quantitativement. Pour la réaliser on agite les chlorures en solution benzénique avec du mercure en excès, dans une ampoule scellée remplie par du gaz carbonique et placée sur une machine à secousses. Après peu de temps la réaction devient visible par apparition d'une coloration et par formation de chlorure mercureux. Après avoir agité pendant quelques heures on filtre la solution colorée (sous gaz carbonique ou sous azote) et on lave le précipité au benzène. Les solutions benzéniques des radicaux libres obtenues sont conservables à l'abri de l'air et de la lumière directe.

(III)

$R = C_6H_5—$ (III*a*),
p-$C_6H_5—C_6H_4—$ (III*b*),

(IV)

$R = C_6H_5—$ (IV*a*);
p-$C_6H_5—C_6H_4—$ (IV*b*).

La solution benzénique du *diphényl-(méthyl-3 tétrazolyl-5) méthyle* (III *a*) est colorée en jaune foncé. Elle s'oxyde lentement à l'air en se décolorant. L'oxydation par l'oxygène se fait beaucoup plus rapidement et est terminée après 2-3 h.

Le peroxyde de diphényl-(méthyl-3 tétrazolyl-5) méthyle (IV *a*) formé se dépose en cristaux microscopiques blancs. Il est presque insoluble dans les solvants usuels F 181-182° C (avec décomposition). Le rendement en peroxyde, calculé à partir du chlorure est 70 %, on peut donc en conclure que la formation du radical libre (monomoléculaire) se fait au moins avec un rendement de 70 %. Rappelons, par contre, que le tri-phénylchlorométhane ne donne que quelques pour-cent de tri-phényl-méthyle [3].

La solution benzénique de *di-p-xényl-(méthyl-3 tétrazolyl-5) méthyle* (III *b*) est colorée en rouge foncé (comme celle du phényl-di-*p*-xényl-méthyle) [4]. Ce radical libre est extrêmement sensible aux moindres traces d'oxygène, une goutte de solution prélevée au moyen d'une pipette se décolore à l'air avant qu'il ne soit possible de la mettre sur un verre de montre.

Le peroxyde de di-p-xényl-(méthyl-3 tétrazolyl-5) méthyle (IV *b*) est assez soluble dans le benzène. Il faut donc évaporer ce dernier pour en récupérer la totalité. Cristaux microscopiques blancs F (benzène-acétone) 178-180° (décomposition).

Le rendement en peroxyde par rapport au chlorure mis en œuvre est quantitatif, ceci implique que la deshalogénation a été complète et que le radical libre a été formé de façon quantitative.

Notons qu'il n'a pas été possible jusqu'à présent d'analyser directement les radicaux libres vu leur instabilité; par contre, l'analyse élémentaire des peroxydes a donné les résultats attendus.

(*) Séance du 12 mai 1958.

([1]) Nomenclature selon DOEUVRE, *Tr. Chim. Org. de Grignard*, 21, 1953, p. 1068.

([2]) SCHLENK, *Ann. der Chem.*, 368, 1909, p. 301.

([3]) WIELAND, *Ber. Chem. Ges.*, 42, 1909, p. 3029.

([4]) SCHLENK, WEICKEL, HERZENSTEIN, *Ann. der Chem.*, 372, 1910, p. 6.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les acides cis- et trans-phénoxy-2 cyclo-propane carboxyliques*. Note (*) de M. **MARC JULIA** et Mlle **GEORGETTE TCHERNOFF**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les deux isomères de l'acide phénoxy-2 cyclopropane carboxylique ont été isolés. L'un des deux a pu être transformé dans l'autre, ce qui permet de préciser leur stéréochimie.

Nous avons étudié, il y a quelque temps ([1]), la réaction du diazoacétate d'éthyle avec l'éther de phényle et d'éthyle

$$C_6H_5-O-CH{=}CH_2 + CHN_2-COOR \rightarrow C_6H_5-O-\underset{\diagdown CH_2 \diagup}{CH\text{——}CH}-COOR \quad (I)$$

La saponification du produit obtenu (I, $R = C_2H_5$) nous avait donné un acide de F 112°. Comme la formule (I, R = H) permet l'existence de deux isomères, cis et trans, nous avons voulu déterminer la nature de celui que nous avions obtenu, et rechercher l'autre. Il était d'ailleurs vraisemblable que l'isomère abondant de F 112° était le trans, par analogie avec les préparations analogues des acides cis- et trans-chrysanthémiques ([2]) et phényl-2 cyclopropane carboxyliques ([3]), ([4]).

Nous avons préparé une quantité importante du mélange supposé des acides cis- et trans- (I, R = H) (les corps oléfiniques ont été soigneusement éliminés par traitement des esters intermédiaires au permanganate de potassium). L'isomère F 112° cristallise le premier, dans tous les solvants essayés. Par évaporation lente des eaux mères de cristallisation (dans l'acétone) on

obtient deux espèces de cristaux facilement discernables : des plaquettes de l'isomère F 112° et de gros prismes qu'on sépare à la pince. Par recristallisation dans le même solvant, on obtient un acide isomère, fondant à 136° ($C_{10}H_{10}O_3$, trouvé %, C 67,60; H 5,78).

A partir de 298 g du mélange d'acides nous avons isolé 228 g d'acide F 112° et 28,7 g d'acide F 136°. Ce dernier acide n'absorbe pas d'hydrogène en présence de platine d'Adams; il décolore, comme l'acide F 112°, l'eau de brome très lentement mais ceci vient naturellement du noyau phénolique. Nous avons vérifié qu'il donne une dépression du point de fusion par mélange avec l'acide γ-phénoxycrotonique qui fond à 136-138° ([8]).

Burger et Yost ([3]) ont constaté que les acides cis- et trans- phényl-2 cyclopropane carboxyliques donnaient le même chlorure d'acide dont l'hydrolyse redonnait l'acide trans. Pour voir si notre acide F 136° était bien l'isomère cis et l'acide F 112° l'isomère trans-phénoxy-2 cyclopropane carboxylique, nous avons essayé de préparer leurs chlorures d'acide pour étudier leurs hydrolyses.

L'acide F 112° traité par le chlorure de thionyle a donné un chlorure d'acide $É_{0,2}$ 85-90° qui fut aisément hydrolysé par agitation prolongée avec une solution aqueuse de bicarbonate de sodium ou mieux par repos à la température ordinaire dans du benzène en présence de pyridine et d'un peu d'eau. Nous avons retrouvé ainsi l'acide de départ F 112°. L'acide F 136° a donné d'une façon analogue un chlorure d'acide $É_{0,2}$ 110-115° dont l'hydrolyse par l'eau dans le benzène en présence de pyridine a donné à côté d'un peu d'acide de départ F 130-135° un produit neutre F 80° (de l'éther de pétrole) qui s'est avéré identique à la γ-phénoxy γ-butyrolactone F 82° (II) que nous avions obtenue précédemment ([5]).

```
          CH2 -CH2              CH2   CH2
           |    |                |     |
C6H5—O—CH    CO               CHO   COOH
          \   /
           O
        (II)                     (III)
```

Une telle différence de comportement entre deux corps que nous supposions être des isomères cis-trans était surprenante. Une autre différence apparut lors du traitement par l'acide sulfurique dilué bouillant en présence de dinitro-2.4 phénylhydrazine. L'acide F 136° donne en effet en quelques minutes le dérivé F 194° de l'aldéhyde acide succinique (III) alors que l'acide F 112° ne donne le même dérivé qu'après un traitement très prolongé.

Il était donc nécessaire de prouver la structure de ces acides et surtout de l'acide F 136°. Nous l'avons fait en transformant l'acide F 136° en l'acide F 112° de la façon suivante. D'après les exemples connus d'acides cis et trans cyclopropaniques la transformation directe d'un isomère en l'autre était peu probable. Par contre Harper et Sleep ([6]) ont montré que l'hydrolyse du

nitrile cis-chrysanthémique donnait l'acide trans. Nous avons donc préparé les nitriles de nos deux acides. L'*acide* F 112° a été transformé en son amide par chauffage avec de l'urée (43 %) ou par action de l'ammoniaque sur son chlorure d'acide (31 %). Un meilleur rendement a été obtenu en le transformant d'abord par le diazométhane en *ester méthylique* (81 %), $É_{0,5}$ 98°; n_D^{24} 1,5160 ($C_{11}H_{12}O_3$, trouvé % ; C 68,55; H 6,09) puis en chauffant celui-ci en tube scellé (4 jours à 100°) avec de l'ammoniac méthanolique ce qui donne l'*amide* (80 %) F 137° (du benzène) ($C_{10}H_{11}O_2N$, trouvé %, C 67,97; H 6,41; N 7,90). Cet amide a été ensuite déshydraté en *nitrile* par l'oxychlorure de phosphore dans la pyridine d'après Delaby, Tsatsas, et Lusinchi [7] (48 %) $É_{0,5}$ 110° ($C_{10}H_9ON$, trouvé %, C 74,95; H 5,61. Ce nitrile a été hydrolysé par ébullition avec la potasse dans l'éthylèneglycol et a donné l'acide F 112° de départ (Rdt 59 %).

L'*acide* F 136° a été traité par le diazométhane pour obtenir l'*ester méthylique* (85 %) $É_{0,1}$ 102° ; $n_D^{21°}$ 1,5220 ($C_{11}H_{12}O_3$, trouvé %, C 68,48; H 6,15) facilement transformé par l'ammoniac méthanolique en tube scellé (4 jours à 120°) en l'*amide* correspondant (70 %) F 157° (de l'acétate d'éthyle) ($C_{10}H_{11}O_2N$, trouvé % ; C 67,55; H 6,19). Cet amide a été transformé comme son isomère en *nitrile* (54,5 %) F 64° (de l'éther de pétrole) ($C_{10}H_9ON$, trouvé % ; C 75,54; H 5,59). La saponification de ce nitrile par la potasse dans l'éthylèneglycol a donné avec un rendement de 85,8 % un acide F 111-112° identique à l'isomère de F 112°.

La relation cis-trans entre nos deux acides étant ainsi prouvée les différences de comportement proviennent probablement de la stabilité moins grande de l'isomère cis dont les deux substituants se gênent et surtout du fait que dans cet isomère les réactifs ont un accès plus facile au cycle par le côté dépourvu de substituants.

Récemment [9] Canonica et Fiecchi, faisant réagir, comme nous, le diazoacétate d'éthyle sur l'éthylphényléther ont obtenu deux acides apparemment identiques aux nôtres. Ils ont étudié l'ouverture des noyaux par hydrogénolyse ou hydrolyse et la résolution.

Comme la possibilité d'une isomérisation partielle lors de la saponification du mélange d'esters n'était pas tout à fait exclue, nous avons préparé le diazoacétate de benzyle à partir de glycocollate de benzyle et l'avons condensé avec l'éthylphényléther ce qui nous a donné les esters benzyliques des acides phénoxy-2 cyclopropane carboxyliques (62,5 %, $É_{0,2}$ 145°; n_D^{23} 1,5550, $C_{17}H_{16}O_3$, trouvé %, C 75,80; H 6,12). L'hydrogénolyse du reste benzyle en présence de palladium (10 % sur carbonate de strontium) à la pression ordinaire nous a donné (78 %) un mélange d'acides d'où nous avons isolé à peu près les mêmes proportions des deux acides que du mélange provenant de la saponification alcaline des esters éthyliques.

(*) Séance du 12 mai 1958.
(1) M. Julia et G. Tchernoff, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 181-185.
(2) S. H. Harper et I. G. M. Campbell, *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 283.
(3) A. Burger et W. L. Yost, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 2198.
(4) H. L. de Waal et G. W. Perold, *Ber.*, 85, 1952, p. 574.
(5) M. Julia et G. Tchernoff, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 474.
(6) S. H. Harper et K. C. Sleep, *Chem. and Ind.*, 1955, p. 9.
(7) R. Delaby, G. Tsatsas et X. Lusinchi, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2644; *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 409.
(8) M. Julia et G. Tchernoff, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 479.
(9) L. Canonica et A. Fiechi, *Gaz. Chim. Ital.*, 86, 1956, p. 710.

(*École Nationale Supérieure de Chimie de Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude cinétique de la réaction de Diels-Alder entre l'anthracène et quelques esters non saturés.* Note (*) de Mme **Michel Gillois**, née **Jeannine Doucet** et M. **Paul Rumpf**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'emploi de la méthode spectrophotométrique mise au point pour l'étude de la condensation entre l'anthracène et l'acrylonitrile a été étendu aux acrylates de méthyle et d'éthyle, au méthacrylate et au crotonate de méthyle. Les résultats obtenus avec ces esters sont discutés et comparés à ceux qu'avaient fournis les nitriles acrylique et méthacrylique.

Dans une Note précédente (1), nous avons décrit une méthode d'étude spectrophotométrique de la réaction de Diels-Alder, utilisant l'anthracène comme diène et les nitriles acrylique et méthacrylique comme philodiènes. Il nous a paru intéressant de l'appliquer aux esters éthyléniques que nous avions également employés pour des travaux de synthèse antérieurs (2), (3).

Comme dans le cas des nitriles, nous avons suivi, à 3 600 Å, la diminution d'absorption d'une solution toluénique d'anthracène à 10^{-4} mole/l et nous avons vérifié que les valeurs trouvées pour les constantes de vitesse d'ordre 1 (k_1), mesurées en présence de très fortes concentrations en philodiène, sont proportionnelles à ces concentrations (C) entre de très larges limites. Cela nous a permis de calculer, à chaque température envisagée, la constante de vitesse (k_2) du processus bimoléculaire par lequel les carbones éthyléniques de l'ester étudié se fixent sur les carbones *méso* de l'anthracène.

Pour déterminer les valeurs exactes de C en moles par litres, il fallait connaître la densité des mélanges de toluène et de philodiène à des températures plus élevées que les points d'ébullition de ces mélanges. Nous avons mis au point un procédé de mesure de ces densités, très simple et suffisamment précis. Il est basé sur l'examen de la dilatation apparente des solutions toluéniques dans un appareil préalablement étalonné avec de

l'eau et constitué par une ampoule en verre « Pyrex » d'une capacité de 20 ml environ, surmontée d'un mince tube de verre exactement calibré intérieurement. Le tube de verre est scellé après remplissage de l'appareil jusqu'à un trait situé un peu au-dessus de la soudure de ce tube à l'ampoule. On chauffe dans une gaine, en prévision des possibilités d'explosion, et le niveau atteint à la température choisie est ensuite marqué par un papier rapidement collé sur le tube mince partiellement sorti de la gaine.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

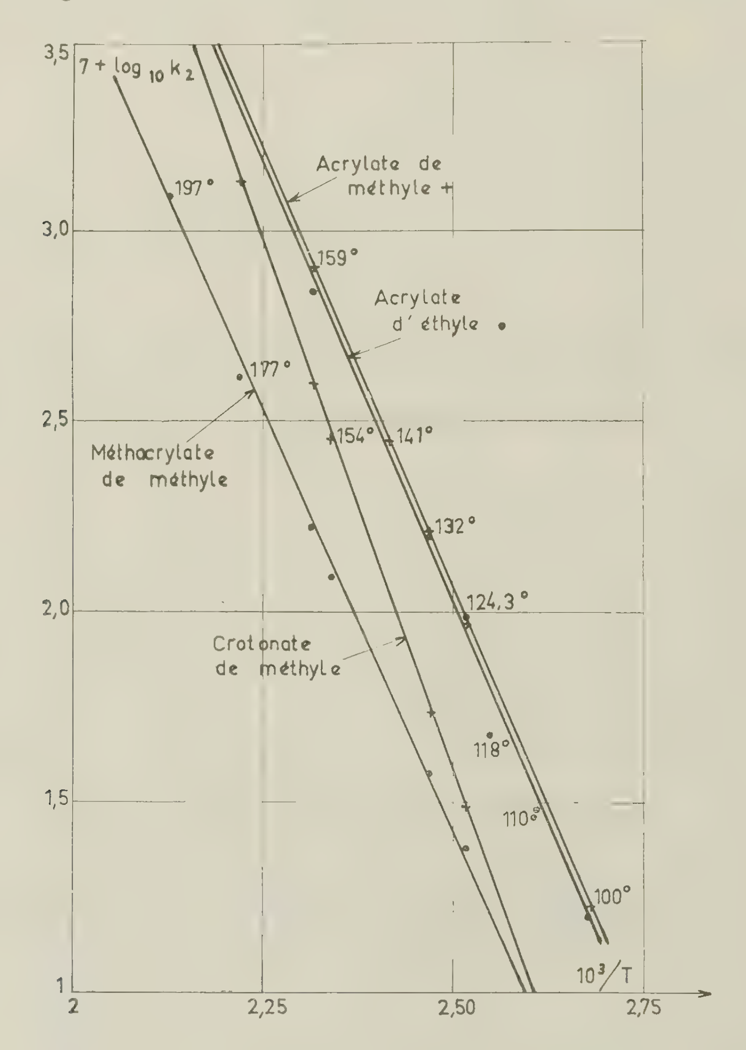
	t (°C).	C (moles/l).	$k_1.10^5$ (s^{-1}).	$k_2.10^{-5}$ ($l.mol^{-1}.s^{-1}$).
Acrylate de méthyle (2,85 g dans 6,07 g de solution toluénique d'anthracène à 10^{-4} mole/l)	100	2,98	0,50	$0,16_8$
	124,3	2,82	2,64	$0,93_6$
	132	2,78	4,46	$1,60_5$
	141	2,72	7,59	2,79
	159	2,63	20,90	7,94
Acrylate d'éthyle (2,76 g dans 6,07 g de solution toluénique d'anthracène)	100	2,45	0,39	$0,15_8$
	110	2,40	0,72	0,30
	118	2,37	1,12	$0,47_3$
	124,3	2,33	2,24	0,96
	132	2,30	3,63	1,58
	159	2,19	15,14	6,91
Méthacrylate de méthyle (2,79 g dans 6,07 g de solution toluénique d'anthracène)	124,3	2,34	$0,56_2$	0,24
	132	2,32	$0,87_1$	$0,37_3$
	154	2,22	2,75	1,24
	159	2,20	3,63	1,65
	177	2,12	8,71	$4,11_2$
	197	2,03	25,12	12,39
Crotonate de méthyle (2,94 g dans 6,07 g de solution toluénique d'anthracène)	124,3	2,57	$0,79_4$	$0,30_9$
	132	2,54	1,38	$0,54_3$
	154	2,44	6,92	2,83
	159	2,42	9,55	3,94
	177	2,33	31,63	13,46

Si, pour chaque réaction, on porte sur un graphique log k_2 en fonction de $10^3/T$, les points expérimentaux se répartissent assez régulièrement et permettent de calculer les constantes de la relation d'Arrhenius.

	E (kcal).	log PZ ($l.mol^{-1}.s^{-1}$).
Acrylate de méthyle	21,2	6,6
Acrylate d'éthyle	21,2	6,6
Méthacrylate de méthyle	20,2	5,5
Crotonate de méthyle	25,3	8,4

Aux erreurs d'expérience près, les résultats sont identiques pour l'acrylate de méthyle et pour l'acrylate d'éthyle. Il eut été intéressant de confirmer

cette absence d'influence du radical alcoyle par une étude spectrophotométrique de la réaction avec l'acrylate d'isopropyle, mais il a fallu y renoncer, car cet ester se colore dès le début du chauffage. Comme dans le cas des nitriles, mais dans une moindre mesure, le méthyle en α diminue à la fois l'énergie d'activation et le facteur PZ. C'est seulement à des températures extrêmement basses que les vitesses tendraient à s'égaliser, alors que, pour les nitriles, nous avons effectivement vérifié que c'est le dérivé méthylé qui réagit le moins lentement vers 18° C.



Dans l'ester crotonique, l'action du méthyle en β augmente au contraire très nettement les deux constantes de la relation d'Arrhénius.

Contrairement à ce qui a été observé dans d'autres séries, il n'existe pas de température isocinétique générale à laquelle s'égaliseraient les vitesses de condensation diénique de l'anthracène avec ces divers nitriles.

(*) Séance du 12 mai 1958.

([1]) Mme M. Gillois et P. Rumpf, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 853.

([2]) Mlle J. Doucet et P. Rumpf, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1954, p. 610-613.

([3]) Mme J. Gillois-Doucet, *Ann. Chim.*, (12), 10, 1955, p. 497-539.

(Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S. à Bellevue.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisation du mélange des α.α'-divinyl, α.α'-diméthylglycols diastéréoisomères par l'acide sulfurique ou l'alumine.* Note de M. **Joseph Wiemann** et Mme **Sa-Le Thi Thuan**, présentée par M. Marcel Delépine.

Selon le procédé de déshydratation, acide sulfurique ou alumine, des divinyldiméthylglycols, il se forme des proportions d'au moins deux cétones éthyléniques isomères différentes; sur alumine l'obtention de l'octadione-2.7 permet de proposer un mécanisme de cyclisation.

L'isomérisation du mélange des deux isomères du glycol

$$CH_2{=}CH{-}\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}{-}\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}{-}CH{=}CH_2$$

préparé selon ([1]) faite par déshydratation en milieu sulfurique donne surtout (55 %) d'une cétone $C_8H_{12}O$ caractérisée par les constantes : $É_{15}$ 45-47°; n^D_{20} 1,444; d^4_{20} 0,873, le spectre infrarouge révèle deux raies principales à 1720 et 1640 cm^{-1}, donc une fonction cétone, et une double liaison éthylénique non conjuguée, une 2.4-dinitro jaune : F 95-96°; $C_{14}H_{16}O_4N_4$ (C 54,76; H 5,32; N 18,49 pour 55,25; 5,30 et 18,41 calculé), la semicarbazone $C_9H_{15}ON_3$; F 157-158° (C 59,81; H 8,38; N 23,19 pour 59,64, 8,34 et 23,19 calculé).

L'hydrogénation par le nickel de Raney permet par fixation d'une molécule d'hydrogène l'obtention d'une cétone : $É_{15}$ 55-57°; n^D_{20} 1,42; d^4_{20} 0,87. Le spectre infrarouge donne une seule raie de double liaison à 1720 cm^{-1}.

L'oxydation par l'hypobromite donne des mélanges et est difficile; par le permanganate alcalin, 3,8 g de cette cétone donnent après le traitement habituel 2,5 g d'un acide : $É_{13}$ 103-104°; n^D_{22} 1,4360; d^4_{22} 0,930.

L'ammoniac liquide donne un sel d'ammonium F 142-143° correspondant surtout à $C_8H_{17}O_3N$ (C 55,33; H 10,02; N 7,7 pour 54,8, 9,78 et 8,0 calculé); mais renfermant un peu du produit de dégradation $C_7H_{17}O_2N$,

A côté de la cétone décrite, il se forme avec un rendement de 15 % une cétone isomère, qui s'obtient à raison de 50 % dans la déshydratation sur alumine; ce procédé doit conduire, d'une façon analogue à la déshydratation du divinyl-

et du dipropénylglycol, à une cétone cyclique ; mais le divinyldiméthylglycol étudié donne aussi de l'octadione-2.7 avec un rendement de 10 % à la température de 300°. Nous devons donc admettre ici le schéma de transposition de molécules orientées à la surface de l'alumine.

```
        OH    OH                  O     O
        |     |                   ||    ||
CH3 - C-----C- CH3    →    CH3 -C      C--CH3
        |     |                   |     |
        CH    CH                  CH2   CH2
        ||    ||                  |     |
        CH2   CH2                 CH2 --CH2
```

Ceci nous conduit à proposer comme schéma de transposition en produit cyclopenténique du diméthyldivinylglycol et aussi du divinyl- et du dipropénylglycol sur alumine :

```
        OH      OH                 O
        |       |                  ||
    R—C-------C—R         →   R—C        C—R
        |     .  |                 |  //  |
        CH/     CH                 C//    CH2
        ||      ||                 |      |
   R'—CH------CH—R'             R'HC-----CHR'
```

en accord avec le produit obtenu pour le dipropénylglycol ([2]), $R = H$; $R' = CH_3$; ici nous aurons $R = CH_3$; $R' = H$.

La cétone cyclique obtenue ici présente les constantes, $É_{13}$ 82-83° ; $n_{22,5}^{D}$ 1,4840 ; $d_{22,5}^{4}$ 0,976. Spectre infrarouge quatre raies 1710, 1680, 1660 et 1615 cm^{-1} ; ce qui correspond à un mélange de deux cétones, l'une conjuguée, l'autre non ; spectre ultraviolet : $\lambda_{max} = 249$ mμ ; $\varepsilon = 8700$. On obtient surtout une dinitrophénylhydrazone rouge (Rdt 75 %) F 170-171°, des traces d'une jaune que l'on n'a pas pu isoler, l'analyse donne (C 55,09 ; H 5,28 ; N 18,39 pour 55,25, 5,30 et 18,41 calculé) pour $C_{14}H_{16}O_4N_4$; la semicarbazone se fait facilement avec un très bon rendement (80 %), mais est difficile à purifier ; cristallisée dans l'eau et l'alcool, elle donne F 210-211° (C 60,00 ; H 8,64 ; N 23,26 pour 56,64, 8,34 et 23,10 calculé pour $C_9H_{15}ON_3$) ; par hydrogénation on fixe une molécule d'hydrogène par molécule de cétone, et on obtient un produit $É_{15}$ 65-67° ; $n_{19,5}^{D}$ 1,446 : $d_{19,5}^{4}$ 0,915. Le spectre infrarouge donne une raie à 1 720 cm^{-1}. Les constantes sont en accord avec celles déjà connues ([3]). Les détails expérimentaux paraîtront dans un autre recueil.

([1]) J. Wiemann, Mlles M.-R. Monot et J. Gardan, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1721.

([2]) E. Urion, *Ann. Chim.* (11), 1, 1934, p. 5.

([3]) E. E. Blaise et A. Koehler, *Bull. Soc. Chim. Fr.* [4], 7, 1910, p. 659 ; W. N. Haworth, *J. Chem. Soc.*, 103, 1903, p. 1249.

(*Laboratoire de Chimie organique structurale à l'École Normale supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les hypocholestérolémiants : synthèse d'amidines dérivées des acides phénylacétiques α-substitués.* Note de MM. **Raymond Delaby**, **Pierre Reynaud** et **Frank Lilly**, présentée par M. Marcel Delépine.

A la suite de la découverte des propriétés hypocholestérolémiantes de certains acides phénylacétiques par Redel et Cottet ([1]), ([2]) et d'autres, nous avons synthétisé les amidines primaires et substituées dérivées de ces acides, dans le dessein de rechercher si elles possèdent la même activité pharmacodynamique.

Nous avons prospecté en particulier la série correspondant aux acides $C_6H_5—CHR—COOH$, où $R=H$, CH_3, C_2H_5, $n—C_3H_7$, et $n—C_8H_{17}$. Les résultats des essais pharmacologiques seront communiqués ultérieurement.

La matière première pour la préparation de ces amidines est le nitrile phénylacétique convenablement substitué en α. L'alcoylation directe du nitrile phénylacétique par un halogénure d'alcoyle en présence d'un agent de sodation approprié conduit à un mélange de phénylacétonitrile et des dérivés mono et bisubstitué ([3]), qu'il est impossible de séparer par distillation. Il convient alors de procéder à un isolement par voie chimique en cinq étapes pour obtenir le nitrile recherché pur à partir de ce mélange, ce qui abaisse le rendement au-dessous de 35 %.

Or, en 1943, Wideqvist ([4]) a signalé la préparation du phényl-2 propionitrile par méthylation de l'ester α-cyanophénylacétique, suivie de décarboxylation. Nous montrons que cette préparation est valable avec d'autres halogénures ou sulfates d'alcoyle, le rendement global étant de 65 % environ en produit monoalcoylé pur.

$$C_6H_5—CH_2—CN + CO_3(Et)_2 \xrightarrow{EtONa} C_6H_5—CH(COOEt)—CN$$

Rdt 83-89 %.

$$\xrightarrow{RX\,(+\,EtONa)} C_6H_5—C(R)(COOEt)—CN \xrightarrow{HONa} C_6H_5—CHR—CN$$

(I) Rdt 84-90 %. (II) Rdt 74-82 %.

Dans la distillation de (I) on trouve presque toujours une certaine quantité de nitrile décarboxylé (II) qui prend naissance par suite d'une réaction secondaire entre le produit (I) et l'éthylate de sodium, avec régénération de carbonate d'éthyle. Mais nous avons montré qu'en aucun cas on n'isole de dérivé non-substitué ou bisubstitué, malgré la scission précédente. Le tableau I résume les propriétés de ces nitriles.

TABLEAU I.

Nitriles $C_6H_5-CHR-CN$.

R.	É.	Rdt (%).	$n_D^{25°}$.
H	107° sous 12 mm	–	1,5209
CH_3	108 » 15	62	1,5093
C_2H_5	115 » 15	69	1,5062
$n-C_3H_7$	130 » 14	72	1,5026
$n-C_8H_{17}$	133 » 0,1	63	1,4907

Amidines primaires. — A partir de ces nitriles, nous avons obtenu les chlorhydrates d'iminoesters correspondants au moyen d'un courant d'acide chlorhydrique sec dans la solution éthanolique du nitrile; les rendements sont très bons. Ces iminoesters donnent les chlorhydrates d'amidines primaires presque quantitativement par saturation de leur solution alcoolique avec de l'ammoniac et chauffage à reflux pendant 5 mn.

Amidines N-*substituées.* — La méthode d'Oxley et Short ([5]) (addition des amines sur la fonction nitrile en présence de chlorure d'aluminium) est celle qui nous a permis d'obtenir les meilleurs rendements en amidines substituées. Le rendement donné par la fusion avec les benzènesulfonates est nettement inférieur, et avec les aminomagnésiens il est nul. En raison de leur hygroscopicité, nous n'avons pu préparer, à quelques exceptions près, les sels de ces amidines. Dans tous les cas où les bases sont liquides (amidines N-éthylées et N-diéthylées) nous les avons purifiées sans difficulté par distillation sous vide poussé.

TABLEAU II.

Iminoesters et amidines.

R.	H.	CH_3.	C_2H_5.	$n-C_3H_7$.	$n-C_8H_{17}$.
Chlorhydrate d'iminoester éthylique $C_6H_5-CHR-C(:NH.ClH)-OC_2H_5$	– –	F 103°,5 Rdt 92 %	F 98° Rdt 87 %	F 82° Rdt 83 %	– –
Chlorhydrate d'amidine primaire $C_6H_5-CHR-C(:NH.ClH)-NH_2$	– –	F 235° Rdt 98 %	F 232° Rdt 99 %	F 238° Rdt 98 %	– –
Amidine base, N-éthylée $C_6H_5-CHR-C(:NH)-NH-C_2H_5$	F 61° Rdt 85 %	$É_{0,2}$ 109° Rdt 74 %	$É_{0,15}$ 115° Rdt 99 %	$É_3$ 152° Rdt 61 %	– –
Amidine base, N-diéthylée $C_5H_6-CHR-C(:NH)-NC(C_2H_5)_2$	– –	$É_{0,1}$ 111° Rdt 62 %	F 45° Rdt 50 %	$É_{0,01}$ 102° Rdt 54 %	$É_{0,3}$ 160° Rdt 53 %
Amidine base, N-phénylée $C_6H_5-CHR-C(:NH)-NH-C_6H_5$	F 138° Rdt 95 %	F 89° Rdt 84 %	F 86° Rdt 91 %	F 110°,5 Rdt 96 %	F 52° Rdt 62 %

Les détails expérimentaux et les analyses seront publiés ailleurs, ainsi qu'une étude des spectres infrarouges de certains de ces produits.

([1]) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2553.

(2) *Presse médicale*, **62**, 1954, p. 939.
(3) *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 1956, p. 494.
(4) *Svensk Kemisk Tidskrift*, 55, 1943, p. 125.
(5) *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 1110.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Contribution à l'étude des paraffines normales pures et de leurs mélanges binaires.* Note (*) de Mme **Suzanne Barbezat-Debreuil**, présentée par M. Louis de Broglie.

On étudie par diffraction de rayons X les divers domaines de stabilité des paraffines normales de C_{16} à C_{36}, ainsi que leurs différentes formes cristallographiques. On montre que les mélanges binaires présentent une ou deux grandes distances réticulaires suivant l'écart du nombre d'atomes de carbone des chaînes hydrocarbonées.

De récents travaux sur les paraffines normales [A. Müller et Lonsdale (1), W. M. Mazee (2), A. E. Smith (3)] ont montré que les paraffines normales à nombre impair d'atomes de carbone cristallisent, à la température ordinaire, sous la forme orthorhombique, alors que les paraffines normales paires, mais seulement lorsqu'elles sont très pures, cristallisent sous la forme triclinique pour les termes inférieurs à C_{26} et sous la forme monoclinique pour les termes supérieurs. La paraffine normale pure en C_{26} présente simultanément les deux formes monocliniques.

L'addition d'une petite quantité d'homologues voisins à une paraffine paire suffit à la faire cristalliser sous la forme orthorhombique. Réciproquement, le fait de trouver une forme triclinique, ou monoclinique, indique la présence d'une paraffine normale paire d'un haut degré de pureté.

1° Nous avons étudié les transformations cristallographiques en fonction de la température sur des échantillons purs en C_{16}, C_{22}, C_{26}, C_{32}, C_{36} (4) à l'aide de la méthode du cylindre tangent rotatif de J.-J. Trillat (5).

A. Müller (6) a étudié en 1932 les transformations des paraffines normales de C_{18} à C_{44} au voisinage de leur point de fusion et a observé avant celui-ci, le passage par une forme hexagonale dérivant progressivement de la forme orthorhombique. Il est probable que ces paraffines n'étaient pas absolument pures, puisque orthorhombiques à la température ordinaire ; il était donc intéressant de reprendre cette étude en partant d'échantillons tricliniques ou monocliniques. Nous avons constaté les faits suivants :

n-C_{16} (*triclinique*) fond directement sans passer par la forme orthorhombique ni par la forme hexagonale.

n-C_{22} (*triclinique*) devient hexagonal à 1° ou 2° C au-dessous du point de fusion après avoir passé par deux formes intermédiaires de plus en plus voisines de la forme hexagonale. La forme orthorhombique habituelle

n'est jamais observée, même par un refroidissement brusque de la paraffine pure.

n-C_{26} (*présentant à froid, en parties égales, les formes monoclinique et triclinique*) passe directement à la forme purement hexagonale qui subsiste environ 12° C avant la fusion. Au refroidissement, on obtient à nouveau les deux formes inclinées. Si le refroidissement est très brusque on peut cependant obtenir en très petite proportion la forme orthorhombique à côté des deux autres, mais après vieillissement de quelques jours à la température ordinaire, les raies relatives à la forme orthorhombique disparaissent complètement.

n-C_{30} (*monoclinique*) environ 7° C avant le point de fusion, prend d'abord la forme orthorhombique dans un intervalle de 1 à 2° C, puis une forme presque hexagonale; au refroidissement, cette paraffine repasse par les mêmes stades. Pour obtenir uniquement la forme monoclinique à froid, il faut refroidir très lentement; le refroidissement brusque pouvant en effet mener uniquement à la forme orthorhombique qui, après vieillissement, donne à nouveau la seule forme monoclinique.

n-C_{32} (*monoclinique*) peu avant la fusion, devient orthorhombique dans un intervalle de 3 à 4° C, puis quasi-hexagonal. Le refroidissement doit être effectué encore plus lentement que pour n-C_{30} pour obtenir à froid la forme monoclinique. Le vieillissement à la température ambiante fournit aussi la forme monoclinique seule.

n-C_{36} (*monoclinique*) se transforme en la forme orthorhombique stable dans un intervalle d'environ 6° C, puis en une forme voisine de la forme hexagonale, environ 3° C avant la fusion. Au refroidissement, il est très difficile d'obtenir la forme monoclinique seule; il subsiste presque toujours une grande proportion de la forme orthorhombique qui présente pour n-C_{36} la particularité d'une grande distance réticulaire, plus grande à froid qu'à chaud ($d = 47{,}6$ Å contre 46,2 Å).

Ainsi, plus la chaîne paraffinique s'allonge, plus le retour à la forme inclinée à partir du produit fondu est difficile. Les limites de stabilité de la forme orthorhombique augmentent avec la longueur de la chaîne; c'est l'inverse pour la forme hexagonale ou quasi-hexagonale.

2° Nous avons ensuite étudié, par la méthode du cristal tournant et à la température ordinaire, la structure des mélanges binaires de paraffines normales obtenues par fusion des deux constituants.

Deux paraffines normales différant l'une de l'autre de 6 atomes de carbone ou plus, mélangées par fusion en proportions variables, donnent des diagrammes présentant deux systèmes de raies distinctes correspondant aux diagrammes que donneraient séparément les deux substances.

Si les paraffines paires utilisées sont très pures et qu'on opère le refroidissement du mélange très lentement, on observe les formes monoclinique

ou triclinique que revêtent séparément les corps purs. Si elles sont impures, les raies obtenues correspondent au contraire aux formes orthorhombiques des paraffines. En partant de paraffines très pures, et en refroidissant brusquement, les raies obtenues correspondent aussi aux formes orthorhombiques, mais après vieillissement à l'ambiante, on observe un retour aux formes monocliniques ou tricliniques.

Deux paraffines normales différant l'une de l'autre de 4 atomes de carbone ou moins et mélangées par fusion, fournissent des diagrammes où l'on n'observe plus qu'un seul système de raies. Les formes obtenues sont alors toujours orthorhombiques.

Pour des écarts de 4, 3 et même 2 atomes de carbone et pour des proportions voisines de 50 %-50 %, les raies obtenues sont élargies et peu nombreuses. Par contre, un mélange de deux paraffines normales différant entre elles d'un seul atome de carbone, fournit des raies fines et nombreuses; la variation de maille est difficilement discernable par la méthode du cristal tournant par voie photographique mais peut se distinguer en utilisant un montage goniométrique avec enregistrement par compteur G.M.

La distance réticulaire correspondant à un mélange de paraffine différant l'une de l'autre de 4 atomes de carbone ou moins ne suit pas une loi linéaire en fonction des proportions de chacun des constituants; d'une façon générale, la chaîne la plus longue tend à imposer sa propre distance réticulaire. Des résultats plus détaillés seront donnés dans un autre Mémoire.

(*) Séance du 12 mai 1958.

(1) A. Müller et K. Lonsdale, *Acta Cryst.*, **1**, 1948, p. 129.
(2) W. M. Mazee, *Rec. Trav. Chimiques Pays-Bas*, **67**, 1948, p. 197-213.
(3) A. E. Smith, *J. Chem. Phys. U. S. A.*, **21**, n° 12, 1953, p. 2229.

(4) Les paraffines n-C_{22}, n-C_{26}, n-C_{30} ont été préparées par D. Lefort au Laboratoire des Corps gras à Bellevue par une méthode excluant la présence d'homologues voisins.

(5) J.-J. Trillat, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 3089; *Rev. Opt.*, p. 532, oct. 1956.
(6) A. Müller, *Proc. Roy. Soc.*, A, **138**, 1932, p. 514.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Détection de la démixtion des cations* Na, Ca *dans une hectorite bi-ionique*. Note (*) de Mlle **Rachel Glaeser**, présentée par M. Georges Chaudron.

La forme et la position des réflexions (00l) se modifient sous l'effet de l'interstratification de deux espacements élémentaires. Ce phénomène fournit une méthode sensible pour la détection du début de la démixtion des cations échangeables mono- et bi-valents dans un minéral bi-ionique.

Dans une Note précédente (1) nous avons décrit le phénomène de la « dissimulation » du cation bivalent dans une hectorite bi-ionique, dont la

fraction f de la capacité d'échange est saturée par le calcium, la fraction $(1-f)$ étant saturée par le sodium. Nous avons montré que ce minéral s'hydrate comme une hectorite-Na aussi longtemps que f reste inférieur à la valeur critique α représentant la fraction *calculée* de la charge totale du feuillet, neutralisable *localement* par des cations bivalents.

La présente Note est consacrée à l'étude du même phénomène au moyen de la diffraction de rayons X.

Si le minéral bi-ionique exposé aux rayons X se trouve en équilibre avec une humidité relative (H. R.), choisie de telle façon que les états d'hydratation soient *homogènes* pour les deux valeurs extrêmes de f ($f=0$ et $f=1$), les faits suivants sont observés :

1° Les réflexions $(00l)$ sont *rationnelles* pour $f=0$ et $f=1$ et fournissent la mesure des espacements respectifs d_1 (hectorite-Na) et d_2 (hectorite-Ca), avec $d_1 < d_2$. Cette observation ne constitue qu'une vérification du choix convenable des H. R.

2° Pour les valeurs de f inférieures à α les réflexions $(00l)$ sont toujours rationnelles et l'espacement d_{001} observé reste égal à d_1.

3° Les valeurs de f supérieures à α correspondent à la partie linéaire ascendante des courbes de la figure 2 de la Note précédente ([1]). Dans ce domaine les réflexions $(00l)$ sont *irrationnelles*, ce qui signifie qu'on se trouve en présence d'états d'interstratification désordonnée ([2]). L'étude systématique des diagrammes de diffraction montre que les espacements interstratifiés sont au nombre de deux et qu'ils sont égaux à d_1 et d_2. La proportion des espacements d_2 croît avec f. Cet effet, déjà observé sur la montmorillonite ([3]), ([4]), signifie que les cations des deux types se démixtent dès que le taux de Ca dépasse le seuil critique α. Au-dessus de ce seuil la fraction f d'intervalles entre les feuillets élémentaires est saturée de Ca, la fraction $(1-f)$ d'intervalles est saturée de Na. Au-dessous de ce seuil critique les cations des deux types coexistent dans chaque intervalle.

Ainsi la détection du début de la démixtion constitue une méthode de détermination expérimentale du seuil critique α. Il s'agit de rechercher à partir de quelle valeur de f les rayons X détectent, dans les particules formées des feuillets équidistants de d_1, l'apparition des espacements d_2 insérés au hasard.

L'effet général du début de l'interstratification est l'élargissement des profils des réflexions $(00l)$. Pour observer cet effet il est indispensable d'utitiser une technique qui fournit les profils exacts des réflexions. D'autres effets dépendent des valeurs des espacements d_1 et d_2. Dans le cas où le minéral exposé aux rayons X est en équilibre avec l'humidité relative de 5 %, l'hectorite-Na ($f=0$) ne contient pas d'eau entre les feuillets et l'espacement d_1 est égal à 9,66 A. Dans les mêmes conditions l'hectorite-Ca ($f=1$) forme un hydrate homogène correspondant à la fixation d'une couche moléculaire d'eau dans chaque intervalle entre les feuillets ($d_2=12,3$ A).

Sur la figure 1 sont portés, à partir d'une même origine, les multiples entiers successifs des inverses de d_1 (points S_1, S_2, S_3, etc.) et de d_2 (points S'_1, S'_2, S'_3, etc.). Les deux séries des points représentent (réseau réciproque à une dimension) les réflexions $(00l)$ dans les deux états homogènes d'équidistances respectifs d_1 et d_2. Pour $f < \alpha$ les réflexions observées sont S_1, S_2, S_3, etc. L'apparition des espacements d_2 produit des déplacements de ces réflexions prévisibles d'après les règles indiquées par M. J. Mering ([2]). La réflexion S_1 doit se déplacer vers le point S'_1 ; la réflexion S_3 doit se déplacer vers le point S'_4 ; ce deuxième déplacement est moins sensible car la distance entre les points S_3 et S'_4 est plus faible. Enfin, la réflexion S_2, se trouvant sensiblement à égale distance des points S'_2 et S'_3, doit s'évanouir sans se déplacer.

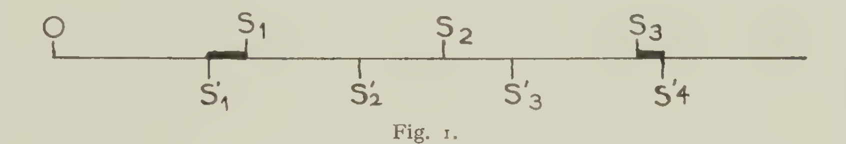


Fig. 1.

Les expériences ont été effectuées avec une chambre à vide de grande résolution. Nous avons utilisé la radiation Mo K_α monochromatisée.

La figure 2 donne la forme et la position de trois premières réflexions $(00l)$. En abscisses sont portées les valeurs de $S = 2\sin\theta/\lambda$. En ordonnées sont portés les produits $i(S)^2$ où i représente l'intensité correspondant à l'abscisse S.

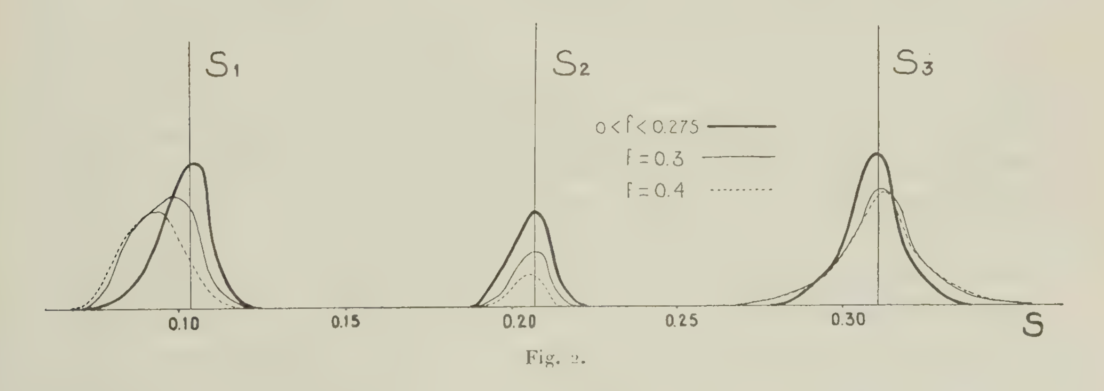


Fig. 2.

L'échelle des ordonnées est arbitraire, mais commune pour l'ensemble des échantillons étudiés. Le raccordement entre les différents échantillons est obtenu en égalisant le contenu de la troisième réflexion. Cette façon de raccorder les échelles se justifie par le fait que dans le domaine des S voisins de 0,3 la fonction facteur de structure $F(s)$ varie lentement : le déplacement de cette réflexion causé par l'apparition des espacements d_2 doit modifier très peu son intensité intégrée. Pour la commodité de la représentation l'échelle des ordonnées de la réflexion (003), très intense, a été divisée par 4.

Les profils tracés en traits gras sont communs aux échantillons de f suivants : 0-0,034- 0,078-0,1- 0,146-0,168-0,2-0,275. Les profils tracés en traits fins continus correspondent à $f = 0,3$; ceux correspondant à $f = 0,4$ sont tracés en pointillés.

On remarque que l'effet observé est conforme aux prévisions exposées plus haut. Le taux critique α se situe entre deux limites $f = 0,275$ et $f = 0,3$. Rappelons que la valeur théorique calculée de α ([4]) est de 0,29.

On voit que la méthode utilisée est très sensible comme moyen de mesurer le seuil de « dissimulation » du cation bivalent dans un minéral bi-ionique.

Nous ne saurions trop insister sur la nécessité de choisir avec soin l'humidité relative (H. R.) d'équilibre. Dans une H. R. quelconque l'interstratification de deux espacements différents s'observe également dans le minéral monoionique. Il est évident que dans ce cas la démixtion ne constitue plus la cause unique de l'interstratification et la méthode devient inopérante. Pour la mise en évidence de la démixtion à l'aide des rayons X il est indispensable de choisir les conditions d'équilibre créant des états de solvatation *homogène* (feuillets équidistants) pour les deux valeurs extrêmes de f.

(*) Séance du 12 mai 1958.

([1]) R. GLAESER et J. MERING, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1569.

([2]) *Acta cristallographica*, 2, 1949, p. 371.

([3]) R. GLAESER et J. MERING, *Clay Mineral Bulletin*, 2, 1954, n° 12.

([4]) J. MERING et R. GLAESER, *Bull. Soc. franç. Min. Crist.* 77, 1954, p. 519-530.

(*Laboratoire Central des Services Chimiques de l'État.*)

GÉOLOGIE. — *Sur l'âge acadien des schistes de Bouznika et des « quartzites » d'El Hank (Meseta côtière marocaine).* Note de MM. **Jacques Destombes** et **André Jeannette**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Des découvertes de Trilobites permettent de préciser l'âge de ces formations, jusqu'ici controversé.

Parmi les séries paléozoïques de la Meseta côtière dont l'âge n'était pas encore parfaitement établi, on peut citer la série des schistes de Bouznika et celle des « quartzites » d'El Hank. Au cours du levé détaillé de la région au Nord-Est de Casablanca, nous avons récolté des Trilobites qui permettent de lever ces incertitudes.

M. G. Lecointre [([1]), p. 15 et 17] rangeait les schistes de Bournika dans le Postdamien et les « quartzites » d'El Hank dans l'Acadien probable, du fait de la présence, à El Hank même, près de Casablanca, d'*Orthis romingeri* Barr. dans les psammites immédiatement sous-jacents aux « quartzites ».

M. M. Gigout, qui étudia la formation d'El Hank au Sud-Ouest de Casablanca, l'attribua avec doute au Trémadoc [(2), p. 42], tandis que M. G. Choubert, par comparaison avec les « grès à *Conocoryphe* et Lingules » du Sud marocain penchait plutôt pour un âge cambrien [(3), p. 51].

Enfin, récemment, nous envisagions pour les schistes de Bouznika un âge ordovicien, et penchions pour l'âge acadien de la série d'El Hank pour des raisons de continuité sédimentologique (4).

Les *schistes de Bouznika* sont largement étendus aux environs de cette localité, mais, parfaitement arasés, ils n'affleurent que dans les thalwegs. Une excellente coupe de cette série schisteuse est observable dans l'oued Rhebar : près de son embouchure, elle est en contact par l'intermédiaire d'une faille Nord-Nord-Est avec des grès et quartzites qui peuvent être parallélisés avec les « quartzites » d'El Hank. Vers l'amont (bled Sidi Srhir), les schistes passent, au toit, à une série un peu plus grossière, les « psammites à Arénicoles » de M. G. Lecointre [(1), p. 21].

Ces schistes montrent, dans les coupures des oueds El Oql, Rhebar, Ed Douma et El Arbi, une intercalation lenticulaire de trachy-andésites et de tufs volcaniques; leur schistosité, extrêmement nette et très caractéristique, ne correspond pas à leur stratification et il faut un examen minutieux des pendages pour voir qu'il s'agit en réalité d'une série replissée en une succession d'anticlinaux et de synclinaux, d'axes Nord-Nord-Est, et où les pendages des couches ne dépassent que rarement 25 à 30°; ces replis expliquent la large extension des affleurements du complexe trachy-andésitique. La puissance de la partie visible de la série de Bouznika, sous les « psammites à Arénicoles », ne semble pas dépasser 500 m.

Immédiatement au toit de l'intercalation volcanique, contemporaine de la sédimentation, dans un horizon de schistes verdâtres affleurant dans le thalweg de l'oued El Arbi, nous avons récolté (au point de coordonnées $x = 336,7$; $y = 352,9$, feuille Bouznika au 1/50 000e) un cephalon de Trilobite que M. P. Hupé a déterminé comme un *Bailiella*, genre caractéristique de l'Acadien. On peut alors paralléliser les schistes de Bouznika avec les schistes verts à *Paradoxides* de l'Acadien.

Les « *quartzites* » *d'El Hank* constituent un excellent niveau-repère, bien développé dans la Meseta côtière occidentale où ils marquent un épisode régressif vers le sommet de la série des schistes acadiens à *Paradoxides*.

Cet horizon, formé en réalité de grès feldspathiques et d'arkoses (4), puissant d'environ 100 m au Sud-Ouest de Casablanca (Imfout) (2), atteint 200 m à El Hank, et se termine en biseau vers le Nord-Est (Sidi ben Chakchak).

La coupe du cours inférieur de l'oued Arrimene, en remontant depuis son embouchure, révèle, de bas en haut stratigraphiquement :

a. des schistes verts acadiens à *Paradoxides*;

b. des « quartzites » d'El Hank (100 m environ), montrant à leur partie supérieure des grès grossiers rougeâtres et des traces de glissements sous-marins;

c. un horizon de schistes vert-olive (60 m), très fins, se délitant en un fin gravillon, avec déjà quelques éléments pyroclastiques; dans ces schistes, nous avons récolté, sous la kasbah de Mansouriah, au point de coordonnées $x = 324{,}5$, $y = 351{,}75$, une petite faune de Lingules, d'Orthis et de Trilobites aux affinités encore acadiennes parmi lesquels M. P. Hupé a pu reconnaître un *Parasolenopleura* probable;

d. des grès micro-conglomératiques rouge violacé (60 m); leurs éléments sont essentiellement des feldspaths (albite-oligoclase et orthose altérée) associés à des grains roulés d'une lave vitreuse pseudo-rhyolithique et à des fragments d'une roche sédimentaire montrant de nombreux spicules d'éponges.

Cet horizon repère est localement plus nettement conglomératique et comporte des galets de rhyolite (par exemple au barrage de l'oued Mellah); nous en ferions volontiers la base de l'Ordovicien.

L'attribution à l'Acadien des schistes de Bouznika et des « quartzites » d'El Hank entraîne un certain nombre de conséquences stratigraphiques et tectoniques :

1° elle déplace vers le haut la limite des formations devant être rapportées à l'Acadien en y englobant les « quartzites » d'El Hank; de ce fait, le parallélisme proposé par M. G. Choubert ([3]) avec « les grès à *Conocoryphe* et Lingules » du Sud marocain, se trouve confirmé;

2° elle permet de paralléliser les schistes de Bouznika avec les schistes verts à *Paradoxides*, si largement répandus au Maroc; les « psammites à Arénicoles » deviennent alors l'équivalent des « psammites » d'El Hank [([4]), p. 15];

3° elle date de l'Acadien l'émission des roches volcaniques de l'oued Rhebar et permet de paralléliser celles-ci avec d'autres de cet âge, en particulier avec celles de Sidi Saïd Maachou étudiées par M. M. Gigout ([5]) et celles du jebel Signit (Sud de l'Ougnat) signalées par M. L. Clariond et Mme Y. Gubler ([6]);

4° du point de vue tectonique, l'attribution à l'Acadien des schistes de Bouznika met en lumière la position en horst (horst de l'oued Rhebar) de ce compartiment structural, compris entre des fractures Nord-Nord-Est et localisé entre deux grabens ordoviciens.

Elle souligne ainsi la tectonique en horst et grabens, caractéristique de cette portion de la Meseta côtière.

([1]) *Mém. Soc. Sci. natur. Maroc*, 1926, p. 14.

([2]) *Notes et Mém. Serv. géol. Maroc*, 1951, p. 86.

(3) *Ibid.*, 1956, p. 134.
(4) *C. R. XXe Congr. géol. intern.*, Mexico 1956 (sous presse).
(5) *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1956, fasc. 4-5, p. 559-574.
(6) *Comptes rendus*, **204**, 1937, p. 706-708.

(*Service géologique du Maroc, Rabat.*)

PÉTROGRAPHIE. — *Sur un filon d'ankaratrite à mélilite recoupant le granite des Crêtes, près du Valtin (Vosges).* Note de MM. **Albert Siat**, **René Weil** et **Albert Couturier**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Description d'une roche ultrabasique recoupant le granite des Crêtes. Les minéraux constitutifs de cette roche sont ceux qui caractérisent les ankaratrites d'A. Lacroix (1). Cette roche appartient à la même famille que celle dont les représentants sont connus à Essey-la-Côte (2) (près de Lunéville) et à Buggingen (Bade).

L'élargissement de la route départementale (C. D. 23) entre le Valtin et le Grand Valtin (Vosges) a mis au jour un filon d'environ 50 cm de puissance sur une vingtaine de mètres de longueur. Il est bien visible près de la borne hectométrique n° 5, entre les bornes kilométriques 39 et 40. Il est dirigé Nord-Nord-Est-Sud-Sud-Ouest et incliné à peu près de 45° sur l'horizontale. Le granite des Crêtes assez rubéfié est parcouru de fissures subrectilignes sensiblement parallèles au tracé de la route en cet endroit. Son manque de fraîcheur ne nous a pas permis de déceler une action possible de contact du filon. Ce dernier est très altéré aux épontes en une masse verdâtre esquilleuse. Le cœur de la roche est noir, compact, avec un aspect de basalte typique. Sur ce fond noir se détachent de nombreux nodules blancs, de quelques millimètres de côté, constitués par de la calcite et du mésotype dont les cristaux, ne dépassant pas le millimètre de longueur, présentent les faces (110) et (111).

Des lentilles d'olivine sont visibles à l'œil nu et peuvent atteindre exceptionnellement 1 cm de plus grand diamètre.

A la loupe binoculaire on reconnaît de plus quelques paillettes hexagonales de biotite et quelques cristaux trapus de pyroxène brun foncé. La pyrite en très petits cubes donne des taches de limonite aux épontes.

La densité de la portion noire avec ses nodules blancs qu'on ne peut en séparer est d'environ 2,9. La roche est nettement ferromagnétique. Le radiogramme Debye-Scherer de la fraction ferromagnétique extraite de la poudre de la roche broyée et passée au tamis 100 est celui de la magnétite, sans pyrrhotine.

L'examen des lames minces montre que la roche est holocristalline, sa structure est légèrement porphyrique. Les phénocristaux d'olivine, de pyroxène et accessoirement de biotite sont disséminés dans une pâte

formée essentiellement de cristaux aciculaires de pyroxène et de mélilite accompagnés de lapis-lazuli, de biotite, de magnétite, de pyrite et d'un peu de néphéline.

L'olivine parfaitement limpide et incolore se présente sous deux aspects différents. Les cristaux les plus gros, souvent groupés en amas, sont xénomorphes et atteignent 3 à 4 mm de long sur 2 à 3 mm de large. Ils présentent des indices nets de corrosion : leurs bords sont crénelés et la pâte forme des poches dans le cristal. Les cristaux idiomorphes d'olivine sont beaucoup plus nombreux et de taille plus faible. Leur longueur moyenne est de 1 mm.

Les cristaux d'olivine sont pauvres en inclusions. Ils ne renferment que quelques rares grains de magnétite et de pérowskite.

Les gros cristaux xénomorphes d'olivine sont peu serpentinisés. Dans les cristaux idiomorphes, les îlots d'olivine intacte sont de règle dans la masse de serpentine à structure cloisonnée.

Le pyroxène est l'élément le plus abondant de la roche. Il existe en phénocristaux idiomorphes et en cristaux aciculaires constituant la partie essentielle de la pâte et donnant à cette dernière un aspect de structure doléritique.

Les phénocristaux sont rares, tantôt isolés, tantôt groupés en amas. Les plus grands cristaux atteignent 0,3 à 0,4 mm de long sur 0,1 mm de large. Leur coloration est jaune-brunâtre. Le pléochroïsme est faible mais net.

Les pyroxènes aciculaires de la pâte ont une longueur maxima de 0,2 mm. Leur coloration est plus claire que celle des phénocristaux, leur pléochroïsme est à peine discernable.

Les sections parallèles à g' (010) montrent : une teinte violacée, la structure en sablier et une dispersion importante. L'angle d'extinction n_g/c est de 50°. Ces caractères sont ceux d'une augite titanifère.

Les cristaux frais de mélilite sont rares. Les sections perpendiculaires à la base montrent la « structure en chevilles » caractéristique de ce minéral. La réfringence des cristaux frais est assez élevée; leur biréfringence est variable. Certaines sections sont pratiquement isotropes, d'autres présentent une biréfringence atteignant presque celle du quartz. L'allongement apparent [en réalité aplatissement parallèle à la face (001)] des sections de mélilite est positif. Il s'agit donc d'une mélilite très fortement calcique. La plupart des cristaux de mélilite sont transformés en un agrégat fibreux de faible réfringence, la biréfringence restant inchangée; la calcite se substitue aux chevilles.

La biotite de la pâte est xénomorphe. Des cristaux idiomorphes apparaissent au voisinage des amygdales ainsi que dans des nids plus leucocrates formés essentiellement de néphéline, de calcite et d'augite tita-

nifère. Cette biotite idiomorphe brune très claire est bordée d'un liséré brun plus foncé.

Dans la pâte de la roche on reconnaît un minéral isotrope de faible réfringence saupoudré d'un pigment bleu-noirâtre. Il s'agit de lapis-lazuli, car par traitement à l'acide chlorhydrique le dégagement de SH_2 est très net.

La présence d'un sulfure attaquable par ClH n'a pas permis le dosage de CO_2 par les méthodes usuelles. La teneur apparemment élevée en H_2O^+ correspond à la somme H_2O+CO_2. La teneur en SH_2 a été calculée à partir du soufre total : pyrite + sulfure attaquable ([4]).

Les « paramètres de Niggli » (qui ne font pas intervenir les constituants volatils) sont donnés pour deux roches analogues, à titre comparatif :

Composition chimique.		Paramètres de Niggli.			
	Le Valtin.		Le Valtin.	Essey-la-Côte.	Buggingen ([3]).
SiO_2	32,20	*si*	56,6	65,3	68
Al_2O_3	8,80	*al*	9	10,6	10
Fe_2O_3	7,65				
FeO	4,85	*fm*	56,7	55,1	60
MgO	15,00				
CaO	14,60				
Na_2O	3,20	*c*	27,4	29,8	25
K_2O	1,25	*alk*	6,74	4,43	5
TiO_2	2,00	*k*	0,2	0,103	0,31
P_2O_5	0,40				
MnO	0,05	*mg*	0,69	0,75	0,65
SH_2	1,90				
H_2O^+	7,55				
H_2O^-	0,70				
TOTAL	100,15				

On remarquera également l'analogie de la composition chimique de la roche du Valtin avec celle des polzénites de Saxe qui sont les termes extrêmes des ankaratrites.

([1]) A. LACROIX, *Comptes rendus*, 163, 1916, p. 256.
([2]) A. LACROIX, *Bull. Soc. Franç. Min.*, 41, 1918, p. 64.
([3]) W. WIMMENAUER, *Mitt. Bl. bad. geol. Landesanstalt*, 1951, p. 117.
([4]) Cette analyse a été effectuée par M.-P. Lapadu-Hargues.

VULCANOLOGIE. — *L'éruption du volcan Mugogo au Kivu.*
Note (*) de M. MARCEL VERHAEGHE, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le 1er août 1957, une éruption volcanique a eu lieu dans la région centrale des volcans Virunga (Kivu, Congo Belge), près de la frontière de l'Uganda, dans un secteur ayant toujours été considéré comme dormant.

Aucune éruption n'y a été signalée depuis l'arrivée des européens; un survol permet toutefois de constater des différences dans la végétation, montrant des coulées pouvant dater de moins d'un siècle.

Le nouvel appareil, nommé Mugogo, s'est formé à 11 km au Nord du Visoke, vers l'altitude de 2 350 m, au bord d'un plateau joignant les pentes inférieures des grands volcans à l'escarpement oriental du graben.

L'éruption, précédée de tremblements de terre, a commencé très brusquement et, en 42 h, a émis 750 000 m³ de matières solides, se répartissant en un cône de 120 m de longueur et 40 m de hauteur et une coulée de 1100 m. Trois cratères d'explosion s'orientent selon une droite Est-Ouest.

Le matériel volcanique comporte deux types : une lave compacte formant la semelle de la coulée et des bombes massives, sphériques, pouvant atteindre 40 cm de diamètre et une lave vacuolaire représentée par des bombes et cendrées ainsi que par l'accumulation de lave scoriacée couvrant la coulée.

Il y a identité de composition chimique et de densité (3,1) entre les deux types physiques de la lave.

Les phénocristaux d'olivine et de clinopyroxène prédominent dans la pâte; on voit aussi de la mélinite (akermanite + gehlenite), et très peu de leucite; quant à la néphéline calculée, elle se trouve entièrement à l'état potentiel dans le verre.

Le diagramme de poudres montre l'absence de pérovskite. Les sublimés sont localement très abondants et se composent presque uniquement de chlorures de sodium et de potassium.

Les analyses chimiques suivantes ont été réalisées au laboratoire du Service Géologique de Bukavu par Polomé.

Analyse chimique.	A.	B.	C.	D.	E.	Moyenne.
SiO_2	40,04	40,15	40,37	40,72	41,06	40,55
TiO_2	2,61	2,71	2,50	2,76	2,80	2,67
Al_2O_3	9,62	9,58	8,61	9,58	10,89	9,68
Fe_2O_3	5,68	9,57	4,69	3,99	4,70	4,77
FeO	6,19	1,95	7,33	7,62	6,13	6,82
MnO	0,21	0,22	0,23	0,27	0,27	0,25
P_2O_5	1,45	1,50	1,37	1,45	1,29	1,39
MgO	11,98	12,21	13,03	12,68	10,87	12,14
CaO	15,62	15,25	15,04	15,06	14,80	15,13
Na_2O	3,67	4,08	3,64	3,50	3,61	3,61
K_2O	2,50	2,17	2,13	2,25	2,25	2,28
H_2O^+	0,41	0,25	0,27	0,38	0,54	0,40
H_2O^-	0,03	0,01	0,03	–	0,08	0,03
CO_2	0,06	0,04	0,20	0,11	0,05	0,11
Totaux	100,05	99,69	99,44	100,37	99,34	99,83

Normes.		A.	B.	C.	D.	E.	Moyenne.
Or				–			–
Ab		–	–	–	–	–	–
An		2,4	1,4	0,8	3,8	6,9	3,4
Le		11,6	10,1	9,9	10,5	10,4	10,6
Ne		16,8	18,7	16,7	16,0	16,5	16,5
		(30,8)	(30,2)	(27,4)	(30,3)	(33,8)	(30,5)
Di	*c*	17,1	19,6	18,4	17,4	19,8	18,2
	m	13,8	16,9	14,0	12,9	15,6	14,1
	f	1,3	–	2,5	2,7	1,9	2,1
		(32,2)	(36,5)	(34,9)	(33,0)	(37,3)	(34,4)
Cl	*m*	11,3	9,5	13,0	13,1	8,1	11,4
	f	1,1	–	2,6	3,0	1,0	1,9
		(12,4)	(9,5)	(15,6)	(16,1)	(9,1)	(13,3)
Cs		7,6	5,0	6,0	6,0	3,3	5,7
Mt		8,2	–	6,8	5,8	6,8	6,9
Il		4,9	4,6	4,8	5,2	5,3	5,1
Ap		3,4	3,6	3,2	3,4	3,0	3,3
Cc		0,1	0,1	0,4	0,2	0,1	0,2
		(68,8)	(69,4) (*)	(71,7)	(69,7)	(64,9)	(68,9)
TOTAUX		99,6	99,6	99,1	100,0	98,7	99,4
Eau		0,44	0,26	0,30	0,38	0,62	0,43

(*) Avec $h_m = 9{,}6$ et $p_f = 0{,}5$.

ÉCHANTILLONS DU MOGOGO. — *Analyses :*

A. Bombe massive [Serv. Géol. : SA 35.12 (*a*) 277.ECH.3].
'IV.'9.1'.'4. [2.(2)3.'3.2];

B. Lave scoriacée rubéfiée [Serv. Géol. : SA 35.12 (*a*) 277.ECH.12].
IV.9.1.4 [2.2.3.1'];

C. Lave massive de la coulée [Serv. Géol. : SA 35.12 (*a*) 277.ECH.16].
IV.9.1.4.['2.(2)3.(2)3.2];

D. Lave compacte de la coulée [Serv. Géol. : SA 35.12 (*a*) 277.ECH.16].
IV.8(9).(1)2.4['2.(2)3.2(3).2];

E. Bombe vacuolaire [Serv. Géol. : SA 35.12 (*a*) 277.ECH.8].
'IV.8.2.4.[2.2.(2)3.2].

La lave est une ankaratrite; cette roche a déjà été signalée de rares fois dans d'anciennes coulées des Virunga, mais aucune éruption historique n'en semble connue, même en dehors de cette région (Madagascar, etc.).

Le Mugogo aurait donc été le premier volcan historique à produire une ankaratrite.

Une étude plus détaillée de l'éruption du Mugogo sera vraisemblablement publiée par l'Institut des Parcs Nationaux du Congo Belge, dans le courant de l'année.

(*) Séance du 12 mai 1958.

(*Service Géologique du Congo Belge et du Ruanda-Urundi, Institut des Parcs Nationaux du Congo Belge.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Sédimentation dans l'estuaire de la Loire pendant la crue de mars* 1957. Note (*) de M. **Léopold Berthois**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les nouvelles observations faites pendant la crue de mars 1957 ont complété et confirmé les résultats de 1955 et montré le rôle prépondérant des crues fluviales dans la sédimentation estuarienne de la Loire.

Les observations faites dans l'estuaire de la Loire pendant la crue du fleuve en mars 1957 avaient essentiellement pour but de compléter les données acquises lors des crues de janvier et février 1955 (1).

La durée plus grande de l'éclairement a permis de faire à tous les postes des observations d'au moins 10 h, parfois même de plus de 12 h.

Pour permettre la comparaison avec les résultats de 1955, les mesures ont été faites aux mêmes points. En outre, au Sud de la Pointe Saint-Gildas, un autre poste d'observation a été placé pour étudier la migration possible des sédiments vers la baie de Bourgneuf.

Les positions des postes et les conditions fluviales et océaniques sont indiquées dans le tableau suivant :

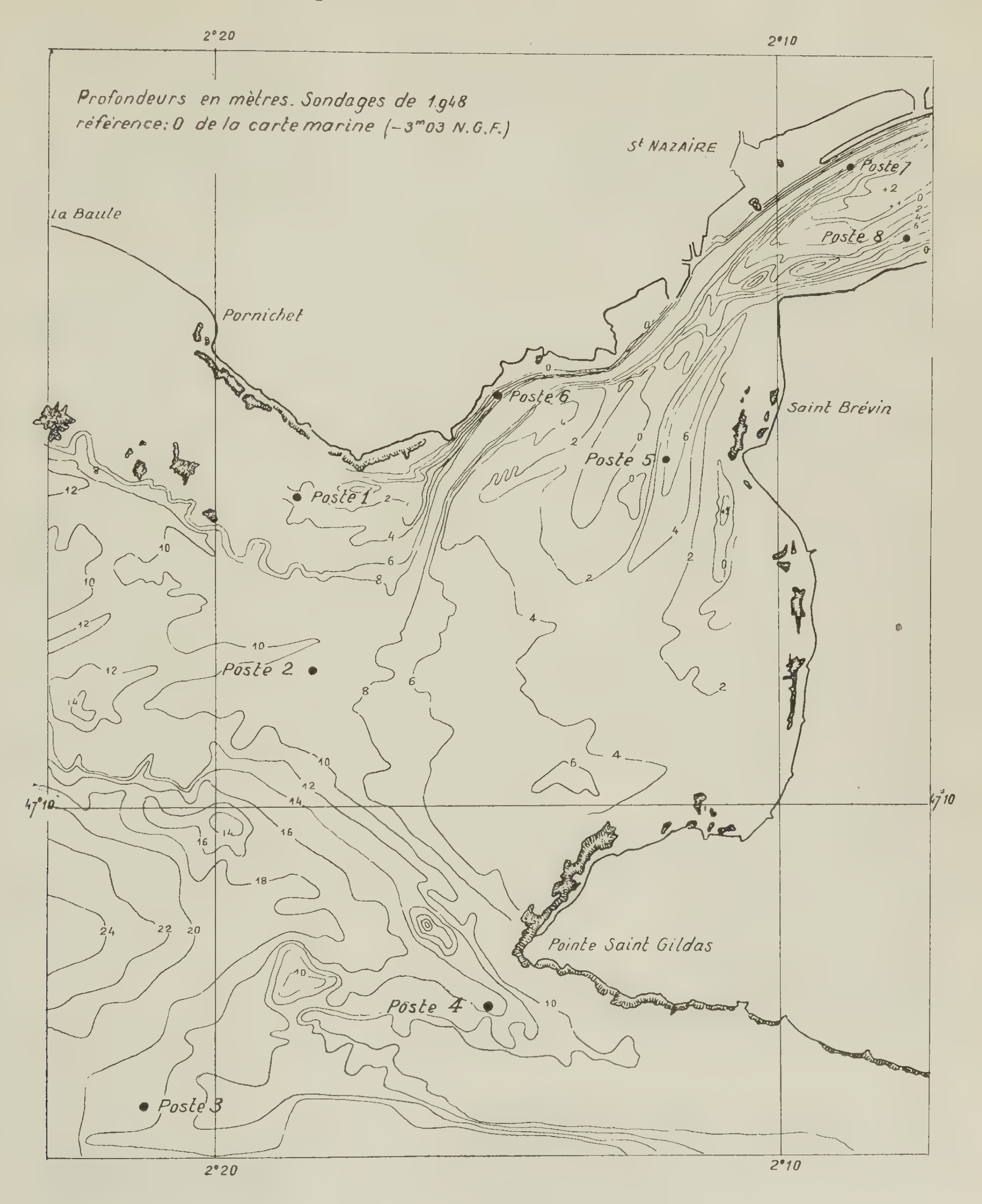
N° des postes.	Date en mars 1957.	Lieu.	Crue de mars 1957. Débit du fleuve (m³/s).	Coefficient de marée.
1........	4	Tourelle du Petit Charpentier	3 820	89-88
2........	4	Bouée de l'Euler		
3........	5	Bouée S. N. 3	3 750	86-83
4........	5	Sud du sémaphore de Saint-Gildas		
5........	6	Chenal de la Truie (Sud)	3 030	80-76
6........	6	Bonne Anse (Chenal Nord)		
7........	7	Bouée Montoir	2 630	71-66
8........	7	En face du marégraphe de La Grognais		

Les observations ont porté sur la turbidité des eaux (788 mesures), la salinité (331 dosages), les vitesses de courants (882 mesures) et les températures de l'air et de l'eau.

Les observations de mars 1957 aux quatre postes situés à l'entrée de l'estuaire (voir *fig.*) : Petit Charpentier, Bouée de l'Euler, Bouée S. N. 3, Pointe Saint-Gildas, ont montré que :

1° Les eaux douces apportées par le fleuve restent en surface, tandis que les eaux océaniques, plus salées, forment la couche inférieure. A mesure

que l'eau s'éloigne, cette couche moins salée et plus turbide s'amincit considérablement et rapidement.



2° Les sédiments fins transportés en suspension ne sont pas uniformément répartis dans l'ensemble de la masse d'eau qui sort de l'estuaire en jusant. Ils sont cantonnés à la surface de celle-ci.

3° Les sédiments plus grossiers (60 μ à 2 mm) qui peuvent être trans-

portés en suspension, ainsi que la plus grande partie des matériaux fins ($< 60\ \mu$) également transportés en suspension, restent dans l'estuaire et s'y déposent.

Ces faits sont venus confirmer les résultats d'une étude statistique sur l'envasement de l'inflexion de Belle-Ile ([2]) qui avait montré que les envasements ne devaient jamais se produire sans une crue préliminaire au cours de l'hiver ou du printemps précédent. Je noterai à nouveau que ces résultats sont en contradiction formelle avec l'hypothèse d'un apport sédimentaire marin important.

La comparaison des résultats de mars 1957 avec ceux de 1955 a mis en évidence les points suivants :

1° L'importance de la turbidité des eaux apparaît en liaison étroite avec la durée et l'intensité de la crue du fleuve. Ce résultat pouvait être pressenti d'après les observations faites à Mauves ([3]), mais il montre que le « bouchon vaseux » totalise les apports de l'amont pendant la crue et, par conséquent, que la fraction évacuée en mer est peu importante.

2° Les eaux turbides s'avancent d'autant plus loin dans l'océan que le débit fluvial est lui-même plus important.

3° Une crue d'importance moyenne comme celle de mars 1957 paraît apporter peu de sédiments dans la Baie de Bourgneuf, mais il est vraisemblable qu'au cours d'une crue plus forte l'apport sédimentaire y soit plus considérable.

4° La sédimentation est particulièrement active dans le Chenal Sud (La Grognais) où les eaux du fond sont immobiles pendant près de 7 h en jusant, alors que les eaux de surface s'écoulent à des vitesses pouvant atteindre 1,40 m/s.

5° Enfin, lors de la crue de 1957, le maximum de turbidité des eaux se situait aux abords du poste du Chenal de la Truie, tandis qu'en 1955 il paraissait situé en aval de ce point.

(*) Séance du 12 mai 1958.

([1]) L. Berthois, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1065.

([2]) L. Berthois, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 141.

([3]) L. Berthois, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 814.

(*École Nationale d'Agriculture de Rennes.*)

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Sur l'aimantation de basaltes de Madagascar.* Note de MM. **Alexandre Roche**, **Louis Cattala** et **Jacques Boulanger**, présentée par M. Charles Maurain.

L'étude de l'aimantation naturelle de basaltes crétacés de Madagascar montre que cette aimantation a les caractères d'une aimantation thermorémanente. On en déduit que le champ magnétique terrestre à Madagascar devait avoir au Turonien une direction analogue à sa direction actuelle.

Quinze échantillons orientés de basaltes ont été récoltés par deux d'entre nous aux emplacements suivants :

Diego-Suarez, Nosy-Bé, Antalaha, Sambava, Samanavaka (au Sud d'Analalava), Manakara.

Ces échantillons appartiennent à des coulées bien datées :

— Celles de Diego-Suarez et de Nosy-Bé du Quaternaire;

— Toutes les autres du Crétacé (étage Turonien).

Les échantillons du Crétacé ont été prélevés dans des carrières ou des tranchées de routes, à plusieurs mètres au-dessous de la surface naturelle du sol. Au contraire, les échantillons quaternaires proviennent d'affleurements à la surface même du sol.

L'étude de ces basaltes a été exécutée dans les laboratoires de l'Institut de Physique du Globe du Puy-de-Dôme.

Pour tous les échantillons, les mesures initiales de l'aimantation ont été suivies de deux mesures complémentaires, à 15 jours d'intervalle, destinées à vérifier la stabilité magnétique selon la méthode d'E. Thellier.

Les échantillons de Samanavaka, quatre échantillons de Manakara et un échantillon de Sambava se sont montrés stables.

Les échantillons de Diego-Suarez, Nosy-Bé, Antalaha, un échantillon de Manakara et un échantillon de Sambava se sont montrés légèrement instables.

Pour trois échantillons crétacés stables et pour trois échantillons quaternaires on a exécuté des chauffages à températures progressivement croissantes suivis de refroidissements en champ nul. Après chaque refroidissement l'aimantation résiduelle a été mesurée.

Les faits suivants ont été observés :

— Pour les échantillons quaternaires la perte d'aimantation intervient dès le premier chauffage; de plus, au cours des chauffages successifs, il y a rotation continue du vecteur aimantation résiduelle par rapport à la direction de l'aimantation initiale.

— Pour les échantillons crétacés on n'observe encore aucune perte d'aimantation après chauffage à 300°; l'aimantation diminue ensuite progressivement au cours des chauffages ultérieurs, le vecteur aimantation résiduelle gardant la direction de l'aimantation initiale.

— La température à laquelle il y a disparition totale de l'aimantation est comprise entre 500 et 670° pour tous les échantillons, mais légèrement variable de l'un à l'autre.

D'après les lois de L. Néel (1) et celles de E. Thellier (2) relatives aux aimantations, nous concluons que l'aimantation naturelle de nos échantillons de basaltes quaternaires a une origine complexe : l'aimantation thermorémanente s'y trouve mélangée à une aimantation rémanente visqueuse et à des aimantations rémanentes isothermes. Sa direction ne

correspond donc pas à celle du champ magnétique terrestre au moment du refroidissement de la roche.

Ceci confirme les résultats obtenus antérieurement en Auvergne par l'un de nous ([3]) et montre qu'il est généralement impossible d'utiliser les affleurements superficiels de basalte pour la recherche du champ terrestre fossile, quelle que soit la région étudiée.

Au contraire l'aimantation naturelle des échantillons crétacés stables a les caractères d'une aimantation thermorémanente ([4]), ([5]). Sa direction doit reproduire celle du champ magnétique terrestre au moment du refroidissement des basaltes.

Nous donnons ci-dessous pour chaque emplacement les valeurs correspondant à la moyenne des échantillons stables, et parallèlement les valeurs correspondant au champ terrestre actuel.

	Aimantation des basaltes.		Champ actuel.	
Lieu.	Inclinaison.	Déclinaison.	Inclinaison.	Déclinaison.
Sambava	— 50°	15° Est	— 47°	10° Ouest
Samanavaka	— 48°	18° Ouest	— 49°	10° »
Manakara T. P.	— 71°	29° Est	— 61°	15° »
» Eiffel	— 68°	9° Ouest	»	» »
» Ludwig	— 70°	51° Est	»	» »

La comparaison montre que les écarts existant entre les déclinaisons observées pour l'aimantation des basaltes et la déclinaison du champ terrestre actuel n'ont aucun caractère systématique ni en sens, ni en grandeur; les écarts relatifs aux inclinaisons n'ont pas non plus de caractère systématique, et sont, dans l'ensemble, particulièrement faibles.

Alors que les mesures faites jusqu'à présent sur les basaltes de Rhodésie (Jurassique) ([6]), du Deccan (Crétacé) ([7]), d'Australie (Éocène) ([8]) ont montré l'existence d'aimantations de directions très différentes de celles du champ terrestre actuel aux lieux considérés, les basaltes que nous avons examinés conduisent à l'idée qu'à la fin de l'époque crétacée le champ magnétique terrestre avait à Madagascar une direction assez analogue à sa direction actuelle.

([1]) *Ann. Géophys.*, 5, 1949, p. 99-136.

([2]) *Ann. I. P. G.*, Paris, 16, 1938, p. 157-302.

([3]) A. Roche, *Thèse*, Paris, 1953.

([4]) J. Roquet, *Thèse*, Paris, 1953.

([5]) F. Rimbert, *Thèse*, Paris, 1958.

([6]) A. E. M. Nairn, *Nature*, 178, 1956, p. 935-936.

([7]) J. A. Clegg, E. R. Deutsch, C. W. F. Everitt et P. H. S. Stubbs, *Phil. Mag. Sup.*, 6, n° 22, 1957, p. 219-231.

([8]) E. Irving et R. Green, *Geophys. J. Roy. Ast. Soc.*, 1, n° 1, 1958, p. 64-72.

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Aspects de l'aurore observée à la base Dumont-d'Urville en Terre Adélie.* Note de M. **Gilbert Weill**, présentée par M. Pierre Lejay.

L'étude statistique des observations visuelles de l'aurore en Terre Adélie au cours de l'année 1957 montre une propriété des arcs passant à proximité de la station. La direction moyenne de ces arcs est fonction de l'heure. Ils restent sensiblement dirigés vers le Soleil.

Dans le cadre de la participation française à l'Année Géophysique Internationale, un observatoire géophysique était créé au cours des premiers mois de l'année 1957 en Terre Adélie, à la base Dumont-d'Urville (coordonné es géographiques : 140° 01'E, 66°40' S; coordonnées géomagnétiques : 231° E, 75° 39' S).

Le programme comportait entre autres des observations visuelles systématiques de l'aurore australe qui furent entreprises par M. J. Daguillon et l'auteur, dès la fin de l'été antarctique. Ces observations furent effectuées pendant toute la période d'hiver, chaque fois que la nébulosité le permettait, la lune étant couchée; elles avaient lieu toutes les demi-heures, tous les quarts d'heure, ou même plus fréquemment suivant l'activité.

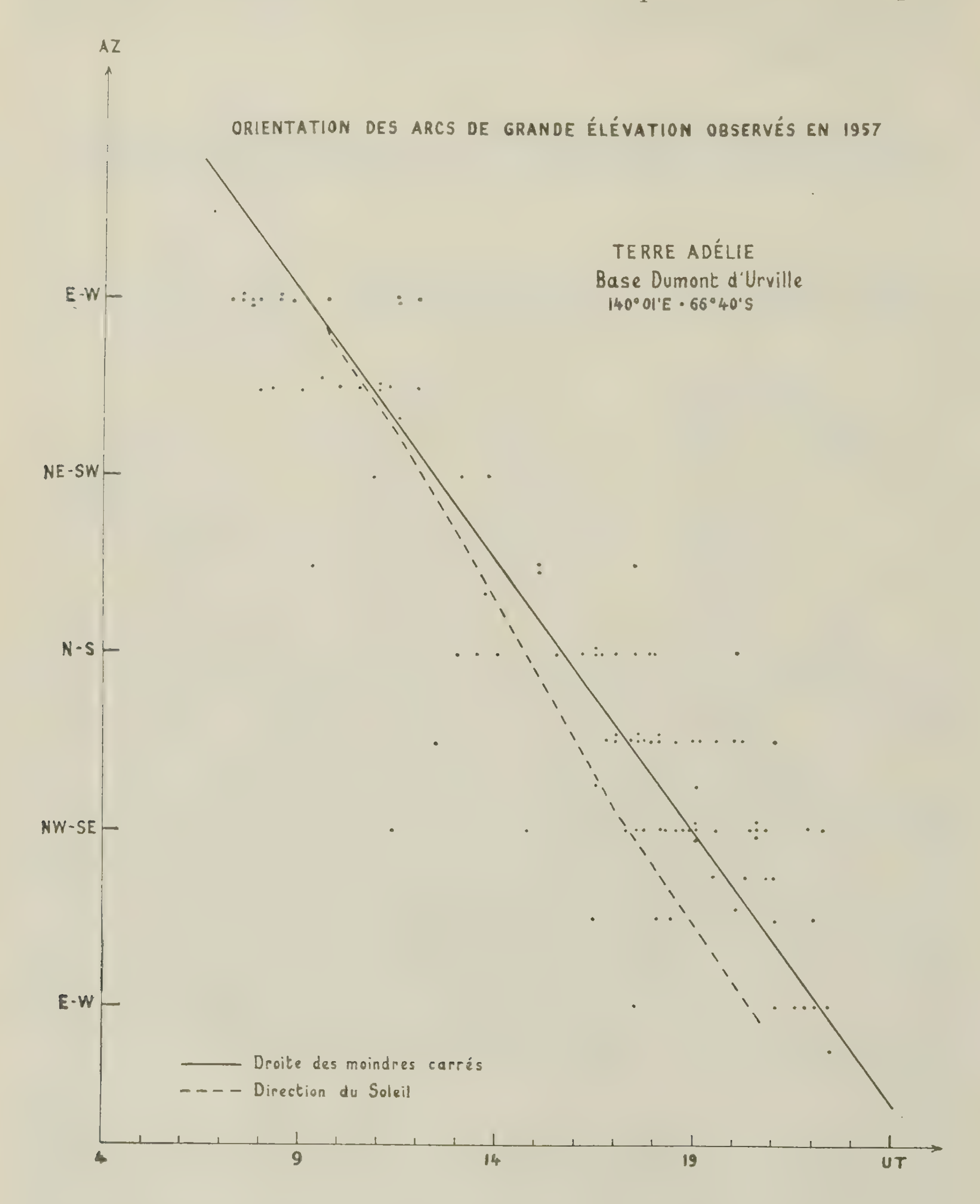
Après examen des observations d'autres stations, il semble que l'aurore en Terre Adélie présente des aspects très particuliers, peut-être liés à la position de la station à l'intérieur de la zone aurorale. Il était souvent difficile de ranger les formes observées dans la classification internationale des types d'aurores. Ainsi, avons-nous vu à deux reprises une sorte d'arc homogène, passant par le zénith et à 5 degrés de l'horizon environ, dont la forme — compte tenu de la perspective — était grossièrement circulaire. Quelquefois des arcs homogènes, intenses, élevés, se déformant rapidement s'enroulaient sur eux-mêmes en tourbillonnant.

Des arcs courts et intercroisés ou convergents, des arcs présentant un angle de 90° étaient plus fréquents. Enfin, l'absence du type « flaming aurora », l'extrême rareté des phénomènes colorés, la faible brillance et la grande fugacité de la plupart des aurores observées méritent d'être signalées.

Le secteur du ciel le plus fréquemment intéressé par l'aurore correspond à la portion de la zone aurorale visible depuis la station; c'est le Nord-Nord-Est, à moins de 15 degrés d'élévation.

Presque toutes les nuits d'observation, des arcs auroraux homogènes passant près du zénith étaient vus une ou plusieurs fois. Ces arcs, toujours assez fugitifs, tantôt franchissaient le zénith en se déplaçant rapidement, tantôt apparaissaient et disparaissaient sur place. Ils duraient très rare-

ment plus d'une demi-heure. Leur couleur était très généralement verdâtre; ils montraient souvent une courbure marquée. De faible extension, ils allaient rarement d'un horizon à l'autre. Exceptionnellement, ils persis-



tèrent suffisamment pour qu'un mouvement de rotation dans le sens du soleil devint sensible.

La représentation des orientations observées en fonction de l'heure montre qu'il doit exister une variation systématique.

Sur la figure tout arc individuel passant à moins de 30 degrés du zénith est représenté par un point; son orientation initiale *Az* est portée en fonction de son heure de première observation U. T. L'évaluation de la direction se faisait visuellement et était notée à $\pi/8$ près.

La précision de cette évaluation est insuffisante pour que l'utilisation des paramètres géomagnétiques soit significative.

Ce graphique montre que les arcs auroraux apparaissant près du zénith de la station présentent une rotation systématique de grande amplitude en fonction de l'heure. Ils restent approximativement orientés vers le soleil. On remarque, d'autre part, que ces arcs sont beaucoup plus fréquents dans la deuxième partie de la nuit, principalement au début du crépuscule du matin (63 % après 16 h T.U.-02 h locale).

L'existence du phénomène de rotation avait été signalée par Sir Douglas Mawson (¹) d'après les observations de Cap Denison, 1912-1913. Il semble avoir été oublié depuis; l'Ouvrage de Störmer (*The Polar Aurora* 1956) n'en fait pas mention.

(¹) D. Mawson, *Australasian Antarctic Expédition* 1911-1914, *Records of the Aurora Polaris*, 1925, p. 179 à 182.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Évolution des acides aminés libres dans des fragments de tubercules de topinambours cultivés in vitro.* Note de MM. **Henri Duranton** et **Georges Morel**, présentée par M. Raoul Combes.

Nous avons précédemment signalé la teneur extrêmement élevée en arginine du tubercule de Topinambour au cours du repos hivernal et sa disparition rapide au départ de la végétation. Nous avons songé à étudier l'évolution des acides aminés libres dans les tissus de cet organe au cours de la croissance, et avons pour cela utilisé la technique classique des cultures de tissus.

Des fragments de parenchyme vasculaire, d'environ 500 mg, prélevés aseptiquement au cours de l'hiver, donc riches en arginine, sont mis en culture suivant la méthode de R. J. Gautheret (¹) et maintenus à 25° dans une salle éclairée pendant 12 h. On sait que, pendant tout l'hiver, le tissu du parenchyme vasculaire de topinambour ne renferme pas d'auxine (²) et est incapable de proliférer sur des milieux qui en sont dépourvus. Par contre, lorsqu'on ajoute au milieu nutritif une auxine à des concentrations variant de 10^{-6} à 10^{-8}, on observe une croissance vigoureuse. Nos cultures se développent en présence d'acide naphtalène acétique à la concentration de 3.10^{-7} et des lots témoins sont mis en culture sur des milieux ne renfermant aucune substance de croissance.

Des prélèvements sont exécutés 2 et 6 jours après la mise en culture, les acides aminés extraits suivant la technique que nous avons signalée précédemment (3) et leur détermination qualitative et quantitative effectuée

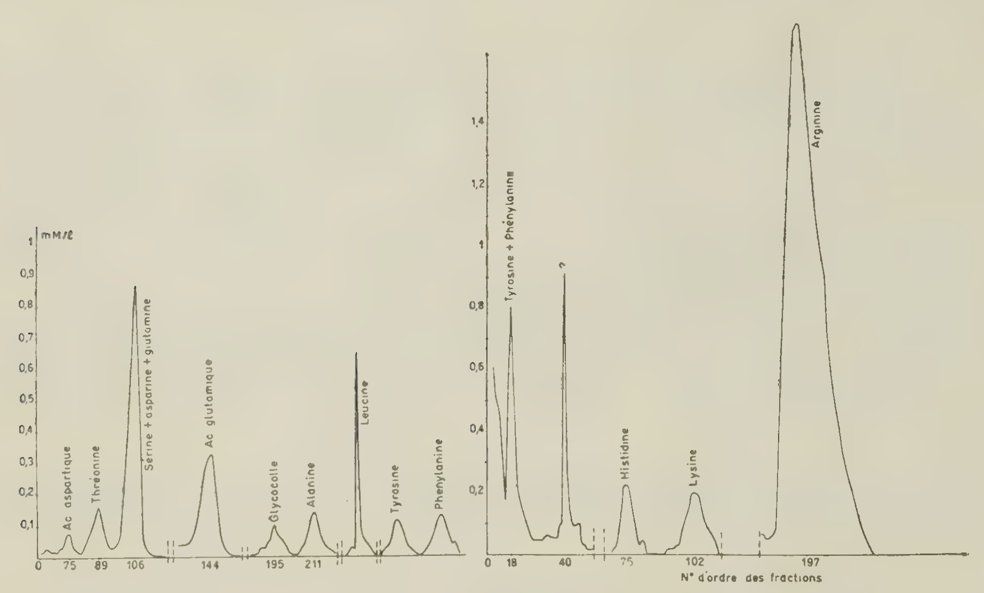


Fig. 1. — Composition en acides aminés libres de fragments de tubercules de topinambour pendant le repos hivernal avant la mise en culture. Temps = 0.

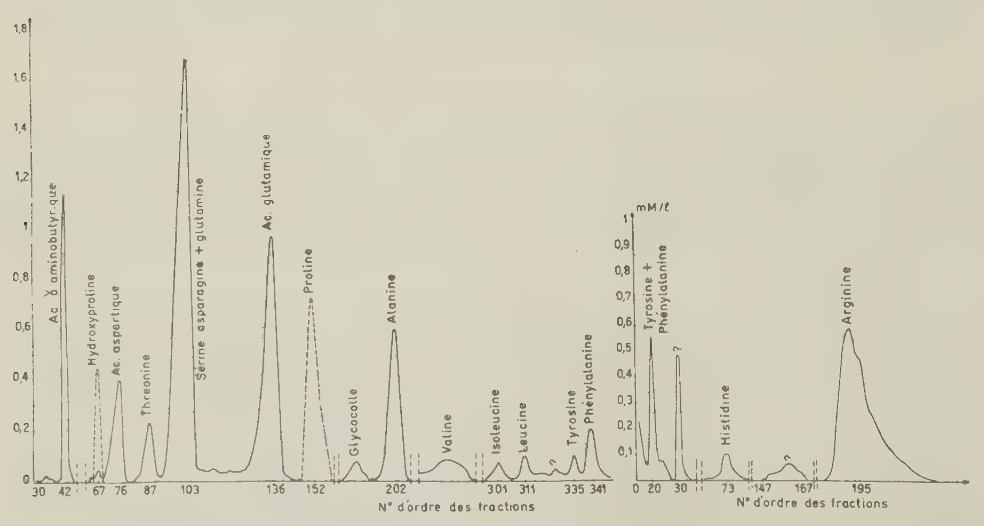


Fig. 2. — Composition en acides aminés libres de fragments de tubercules de topinambour pris au stade de repos hivernal et cultivés *in vitro* pendant 2 jours. Temps = 2 jours.

suivant la méthode de Moore et Stein (4) par chromatographie sur colonne de résine polystyrène sulfonée.

Ces dosages, consignés dans les graphiques ci-contre (*fig.* 1, 2, 3) confir-

ment la teneur élevée en arginine du tubercule au repos, teneur qui, précédemment, avait été déterminée par la réaction de Sakaguchi.

Cet amino-acide représente ici 78 % de l'azote aminé soluble. Cette teneur demeure constante tant que le tubercule reste au repos et des

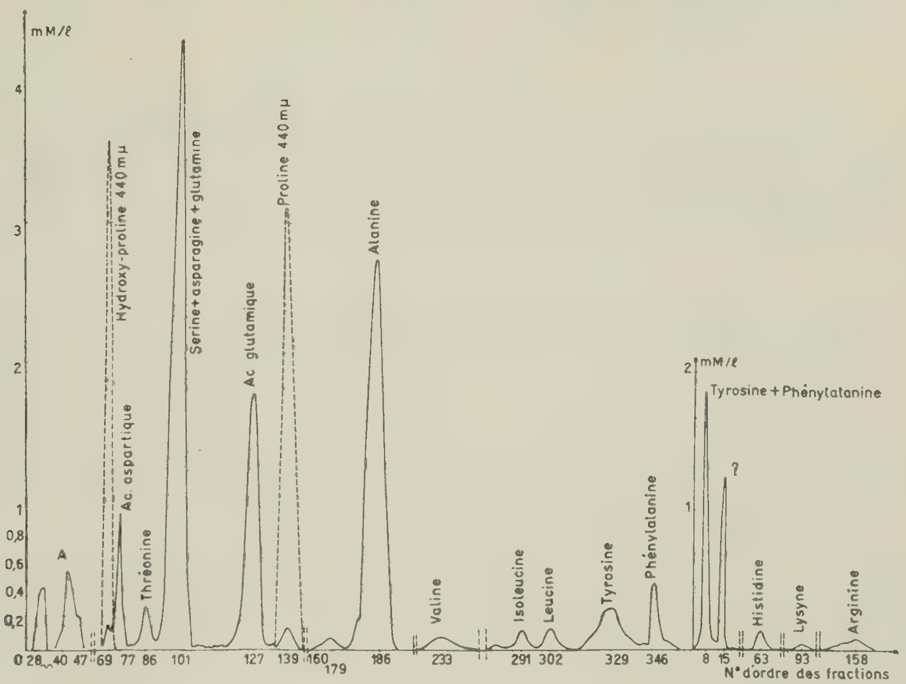


Fig. 3. — Composition en acides aminés libres de fragments de tubercules de topinambour pris au stade de repos hivernal et cultivés *in vitro* pendant 6 jours. Temps = 6 jours.
A, substances non identifiées donnant une réaction colorée jaune avec la ninhydrine.

dosages effectués sur les cultures témoins, dépourvues d'auxine, montrent que, après un mois de culture, la répartition des acides aminés n'a pas sensiblement varié. En présence d'acide naphtalène acétique par contre, l'évolution de l'arginine est extrêmement rapide. Après 2 jours de culture, elle passe de 78 à 50 % (*fig.* 2) et après 6 jours (*fig.* 3) elle tombe à 4 %. Corrélativement, on voit apparaître de la proline et de l'hydroxyproline qui n'existaient pas au départ et augmenter les quantités d'alanine, d'acides glutamique et aspartique et de leurs amides.

Ces variations nous laissent penser que l'arginine subit dans les tissus de topinambour des transformations analogues à celles qui ont été observées dans le foie des animaux supérieurs ou chez certains microorganismes.

Arginine → Urée → $CO_2 + 2NH_3$
+
Ornithine → Semi-aldéhyde glutamique → Acide glutamique
↓
Hydroxyproline ← Proline ← Acide pyrroline carboxylique

Nous nous proposons actuellement de vérifier cette hypothèse.

(1) *Manuel Technique de Cultures des Tissus*, Paris, 1942.

(2) Z. Kulescha, *Thèse*, Paris, 1951.

(3) H. Duranton, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2655.

(4) *Biol. Chem.*, 192, 1951, p. 663.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Recherche de phytoagglutinines dans les graines de trois espèces de* Tetragonolobus (*Légumineuse*). Note (*) de M[lle] **Andrée Tétry**, M[me] **Éliane Sutton** † et M. **Jean Moullec**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Après la mise en évidence de phytoagglutinines dans les graines, les gousses et les feuilles de *Sophora japonica* L., nous avons entrepris l'examen des graines de *Tetragonolobus purpureus* L., *Tetragonolobus Requieni* Fisch. et Mey., *Tetragonolobus siliquosus* Roth.

A partir de graines obtenues à la graineterie du Muséum d'Histoire Naturelle, nous avons préparé des extraits; la technique est toujours la même :

Les graines écrasées finement sont mélangées avec de l'eau physiologique à 0,9 % dans la proportion environ de 10 %. Après agitation, on laisse macérer pendant 36 ou 48 h. Sur le liquide clair, obtenu après centrifugation, sont pratiqués les tests d'agglutination. Ils sont faits sur plaque d'opaline ou en microtubes, en mélangeant une goutte d'extrait et une goutte de suspension à 2 % de globules rouges humains, normaux, lavés, appartenant aux groupes sanguins A_1, A_2, B et O.

Les extraits de graines de *T. Requieni* et de *T. siliquosus*, n'ont exercé aucune action sur les divers groupes de globules, aux températures de 4, 12 et 37°. Les graines de ces deux espèces ne possèdent donc pas d'agglutinines à l'égard de ces globules rouges.

En revanche les extraits de graines de *T. purpureus* renferment une agglutinine anti-H tout à fait spécifique.

1° *Essais systématiques*. — Les premiers essais d'agglutination sur les globules A_1, A_2, B, O, montrent une très forte agglutination des globules O et une agglutination légèrement moins forte des globules A_2 et pas d'agglutination des globules A_1 et B. Pour confirmer ces indications, des essais systématiques ont été faits sur 61 types de globules comprenant 30 échantillons A(26 A_1 et 4 A_2), 10 échantillons O, 10 échantillons B et 11 échantillons AB(9 A_1B et 2 A_2B). Les quatre échantillons A_2 et les 10 échantillons O sont nettement agglutinés, alors que tous les autres globules ne le sont pas.

2° *Titrage en microtubes aux trois températures 4, 12 et 37°*. — Ainsi que le montre le tableau, l'optimum thermique est à 4° et à 12°; à 37°, le titre de l'agglutinine est nettement plus faible.

	Globules.	Extrait pur.	1/2.	1/4.	1/8.	1/16.	1/32.
4°	A_1	—	—	—	—	—	—
	A_2	+++	+++	++	+	—	—
	O	+++	+++	+++	++	(+)	—
	B	—	—	—	—	—	—
12°	A_1	—	—	—	—	—	—
	A_2	+++	+++	++	(+)	—	—
	O	+++	+++	+++	++	(+)	—
	B	—	—	—	—	—	—
37°	A_1	— h	— h	—	—	—	—
	A_2	++	(—)	—	—	—	—
	O	+++ h	++ h	—	—	—	—
	B	— h	— h	—	—	—	—

+++, ++, +, (+), (—), — : agglutination forte à agglutination nulle;
h : hémolyse.

L'agglutinine anti-H est donc une agglutinine froide.

3° *Essais d'absorption avec des salives d'indivus sécréteurs et non sécréteurs.* — L'extrait suffisamment absorbé par la salive de sujets O sécréteurs, n'agglutine plus les globules O. La même expérience répétée avec la salive de sujets O non sécréteurs, donne des résultats différents : les globules O sont agglutinés, ce qui prouve qu'il n'y a pas eu d'absorption. Donc la salive des sujets O sécréteurs absorbe et celle des sujets O non sécréteurs n'absorbe pas. La salive de sujets A sécréteurs absorbe, mais pas totalement; elle absorbe certainement davantage que celle des sujets A non sécréteurs.

4° *Modification du titre de la phytoagglutinine avec le temps.* — L'extrait de graine est conservé au congélateur pendant cinq mois. Il manifeste toujours une action spécifique sur les globules O et A_2, mais le titre de l'agglutinine anti-H a sensiblement baissé; l'agglutination ne se produit qu'avec l'extrait pur ou dilué au 1/2, alors que primitivement la dilution au 1/16 agglutinait encore faiblement.

(*) Séance du 12 mai 1958.

PHYSIOLOGIE. — *Influence de l'administration d'auréomycine sur la manifestation des effets biologiques du lactose.* Note de Mlle **Yvonne Dupuis** et M. **Paul Fournier**, présentée par M. Robert Courrier.

On a supposé que les fermentations intestinales étaient à l'origine des effets du lactose sur l'utilisation du calcium. Cependant l'action du lactose sur la composition des urines et sur le degré de minéralisation du jeune Rat n'est pas modifiée par l'administration d'auréomycine qui perturbe le développement de la flore intestinale.

L'incorporation de lactose au régime du jeune Rat cause : une stimulation du développement de certaines portions du tube digestif [1], un accroissement de la grandeur des échanges calciques et, corrélativement, de la vitesse de développement du squelette [2], des changements de la composition des urines dont la teneur en acides du cycle tricarboxylique est très augmentée [3].

L'activité bénéfique du lactose sur l'absorption de Ca ne se manifeste plus lorsque ce glucide est administré en injection. D'où la conception d'une action du lactose due à des fermentations intestinales acidifiantes [4]. A l'opposé, une autre hypothèse, formulée par l'un de nous, fait découler le pouvoir ostéogène du lactose d'une action métabolique particulière [5]. Si le lactose agit par l'intermédiaire des fermentations intestinales, d'importantes perturbations de la flore digestive devraient modifier les effets biologiques de ce glucide. L'administration d'un antibiotique, l'auréomycine, permet d'étudier cette question.

Des rats albinos d'un poids compris entre 40 et 50 g sont répartis en six lots de huit. Ceux du lot 1, dit lot amidon, reçoivent un régime de composition centésimale suivante : amidon, 52,5; saccharose, 30; caséine, 4; huile, 8; levure, 3; mélange salin, 2 [6]; TiO_2, 0,5. De plus, chaque animal reçoit deux gouttes d'huile de foie de morue par semaine. Les autres régimes dérivent du précédent, d'une part en substituant 12 % de lactose à une proportion équivalente d'amidon (lots 2, 4 et 6), d'autre part en incorporant de l'auréomycine à la dose de 5 mg (lots 3 et 4) ou de 500 mg (lots 5 et 6) pour 100 g de régime.

L'expérience dure six semaines. Deux jours consécutifs de chaque semaine, les urines et les fèces sont recueillies séparément. Dans le mélange des urines des rats du même lot, on dose le calcium et l'acide citrique [7]. Des suspensions de fèces servent à l'examen qualitatif des caractères de la flore, ainsi qu'à des déterminations du poids de la fraction bactérienne par la méthode de Strassburger [8]. En fin d'expérience, les animaux sont sacrifiés. Après congélation dans la neige carbonique, chaque rat est concassé au hachoir, séché à poids constant à l'étuve à 80°, puis délipidé au Soxhlet par de l'éther de pétrole. Le produit sec et dégraissé est pulvérisé au microbroyeur de Dangoumeau. Des dosages d'azote, de cendres et de calcium sont effectués sur cette poudre.

L'examen des résultats groupés dans le tableau fournit les indications suivantes :

1° Lorsque le régime renferme du lactose (lots 2, 4 et 6), la teneur des urines en calcium et en acide citrique est très augmentée. Par comparaison des résultats fournis par les lots 1 et 2, 3 et 4, 5 et 6, on note aussi, sous l'effet de l'administration de lactose, un taux plus élevé des cendres et du calcium du corps de l'animal. Ces manifestations caractéristiques

de l'action du lactose s'observent constamment, soit que les rats ne reçoivent pas d'antibiotique (lot 2), soit que leur régime contienne l'auréomycine en qualité de stimulant de la croissance animale (lot 4), ou comme agent bactériostatique (lot 6). Mais avant d'en conclure que les effets biologiques du lactose sont indépendants des fermentations intestinales, il faut vérifier que l'auréomycine a réellement joué ce rôle bactériostatique.

2° Dans tous les cas où le régime renferme de l'auréomycine (lots 3, 4, 5 et 6), on note les effets caractéristiques de son action sur l'organisme ([9]) : le poids moyen des rats est augmenté; les animaux renferment une plus forte proportion de lipides.

Influence de l'ingestion de lactose sur la composition des urines et du corps de rats ayant ou n'ayant pas reçu d'auréomycine.

Désignation des lots et des régimes.

	1.	2.	3. + 5 mg auréomycine.	4.	5. + 500 mg auréomycine.	6.
	Amidon.	Lactose.	Amidon.	Lactose.	Amidon.	Lactose.
Poids final des rats (en grammes).						
	47,7 (*)	47,2	68,7	58,9	58,2	59,5
	42,5–52,4	40,2 –52,8	53,2–79,9	49,7–73	50,7–67,8	49,2–71,4
Excrétion urinaire journalière (en milligrammes par animal).						
Calcium....	0,8	2,1	1	2,9	1,6	4,2
Acide citrique...	1,7	5,2	2,6	7,3	2,3	8,1
Composition des rats (en grammes pour 100 g).						
Eau........	68,8	67,9	65,7	65,6	64,9	65,3
	68–70	66,5 –68,5	64–67	64–67	63,5 –66	64–67
Lipides.....	6,4	7	11,4	9,8	11,3	10,3
	4,3 – 9,1	5,1 – 8,4	9,3–13,2	7,3–12,5	9,4 –13	9,8 –11,3
Protides....	18,9	18,6	17,8	18,2	17,7	17,9
	18,1 –19,3	17,5 –20,1	17,3–18,1	17,7–18,9	17,1 –19	17,3 –18,6
Cendres.....	5,1	5,6	4,6	5,07	4,7	5,15
	4,8 – 5,5	5,3 – 6	4,2– 4,8	4,7– 5,4	4,2 – 4,9	4,9 – 5,4
Calcium....	1,58	1,8	1,39	1,62	1,46	1,67
	1,48 - 1,63	1,68 - 1,94	1,3– 1,5	1,58–1,7	1,38– 1,57	1,63– 1,76

(*) Sous le nombre qui représente la valeur moyenne figurent les deux valeurs extrêmes fournies par les rats d'un même lot.

En qualité et en quantité, la flore intestinale est profondément modifiée du fait de l'administration d'auréomycine. Les fèces des rats du lot 1 — dont le régime est à base d'amidon — et celles du lot 2 — dont le régime renferme du lactose —, présentent une flore mixte où les cocci semblent les plus nombreux dans le premier cas, à faible prédominance de bacilles

dans le second. Sous l'effet des fortes doses de l'antibiotique, la flore fécale devient presque uniquement formée de cocci lorsque le régime est à base d'amidon (lot 5); elle a souvent l'aspect d'une culture pure de bacilles disposés en très longues chaînes lorsque le régime contient du lactose (lot 6). Et le poids de la fraction bactérienne — qui atteint en moyenne 21 % du poids total des fèces pour les animaux des lots 1 et 2, — s'effondre à moins de 5 % du fait de l'ingestion d'auréomycine.

Le fait que les effets biologiques du lactose ne sont pas modifiés lorsqu'un antibiotique perturbe le développement de la flore digestive, n'est pas à l'appui de l'hypothèse d'après laquelle les fermentations intestinales seraient à l'origine de ces effets.

(1) J. Fischer, *Amer. J. Physiol.*, 188, 1957, p. 49.
(2) Y. Dupuis, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Paris, 1957.
(3) P. Fournier et A. Digaud, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2661.
(4) T. Inouye, *Amer. J. Physiol.*, 70, 1924, p. 524.
(5) P. Fournier, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 115.
(6) P. Fournier, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 304.
(7) H. Weil-Malherbe et A. Bone, *Biochem. J.*, 45, 1949, p. 377.
(8) J. Strassburger, *Z. Klin. Med.*, 46, 1902, p. 413.
(9) C. Calet et R. Jacquot, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1370.

(*Laboratoire de Physiologie de la Nutrition, C.N.R.S.,*
16, *rue de l'Estrapade, Paris*, 5e.)

PHYSIOLOGIE. — *Mesure de la résistance membranaire du myocarde ventriculaire de Mammifères au cours de l'activité.* Note de MM. **Édouard Coraboeuf, Fred Zacouto, Yves-Michel Gargouïl** et **Jean Laplaud**, transmise par M. Léon Binet.

Dans le cadre d'une étude générale de l'activité électrique élémentaire des différents tissus cardiaques, nous avons précédemment mis en évidence un certain nombre de différences entre tissu conducteur et myocarde contractile (1), (2). Il existe en particulier entre ces deux tissus une différence d'amplitude et de durée du plateau du potentiel d'action et peut-être une sensibilité différente aux solutions appauvries en sodium, tout au moins dans certaines conditions.

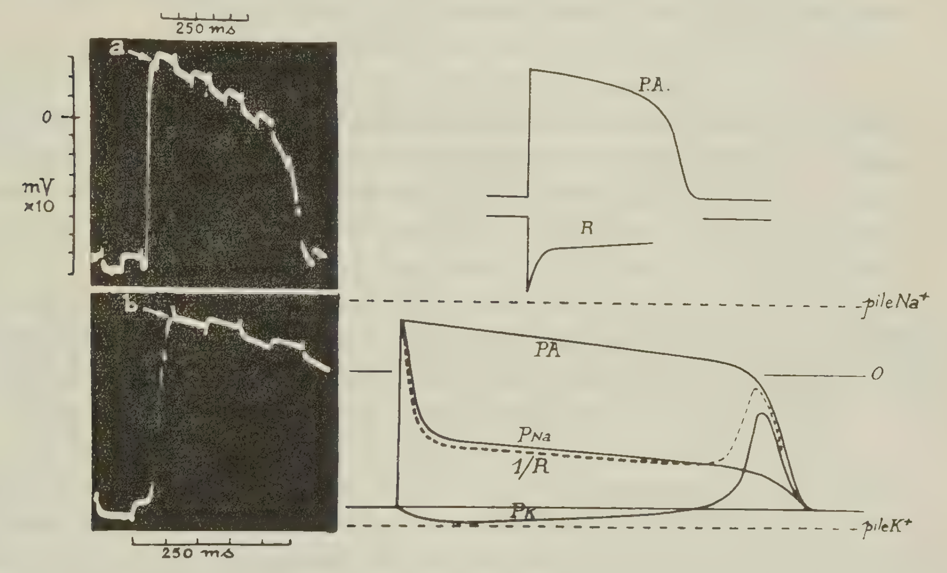
Dans le présent travail, nous avons entrepris de mesurer la résistance de la membrane myocardique (ventricule de cobaye) au cours de l'activité, cette mesure ayant déjà été effectuée à l'aide d'électrodes internes dans le cas du tissu conducteur (3).

Technique. — Dans ce but, deux microélectrodes sont insérées dans le tissu à une faible distance l'une de l'autre (de l'ordre de 50 à 100 μ).

L'une des électrodes permet l'enregistrement de l'activité électrique normale du tissu. Par l'intermédiaire de la seconde, on produit, aux bornes de la membrane des ondes rectangulaires dont le décours électrotonique se superpose, à distance, à l'activité enregistrée par la première électrode.

Une difficulté notable existe du fait de la contraction du tissu, qui rend difficile un maintien parfait à l'intérieur des fibres des deux électrodes simultanément, pendant toute la durée du cycle cardiaque.

Résultats. — Les tracés montrent que la résistance de la membrane est plus faible pendant le plateau du potentiel d'action ventriculaire que pendant le repos électrodiastolique (*fig.* 1).



Tracés de gauche : Potentiel d'action transmembranaire de ventricule isolé de Cobaye auquel se superposent les potentiels électroniques provoqués par l'application des signaux rectangulaires (fréquence, 10 par seconde) au même élément cellulaire.

L'amplitude des potentiels électroniques est d'autant plus grande que la résistance de la membrane est plus élevée.

Cette dernière, très faible au tout début du potentiel d'action (*b*), croît notablement et très rapidement dès les instants qui suivent (*a*). (Exp. du 12 avril 1956.)

Tracés de droite : En haut : décours schématique du potentiel d'action (P. A.) et de la résistance membranaire (R) du tissu myocardique ventriculaire de Cobaye;

En bas : schéma des évolutions respectives du PA, de la conductance membranaire (1/R), des perméabilités au potassium (PK) et au sodium (P Na) dans l'une des hypothèses envisagées. On remarque la diminution initiale de la perméabilité au potassium.

Les enregistrements obtenus ne permettent d'évaluer la conductance qu'au cours du plateau (tirets épais) et non pendant sa chute terminale (tirets plus fins).

L'accroissement terminal de la perméabilité au K^+ découle des travaux de Wilde (7) à l'aide de ^{42}K.

Cependant, ces tracés indiquent, dans les tout premiers instants du potentiel d'action, une chute considérable de la résistance (point *b*), qui apparaît déjà beaucoup moins marquée 4 ou 5 ms plus tard (point *a*).

Ce fait est actuellement confirmé par des expériences de Weidmann [5]. Dans la suite du potentiel d'action, la résistance augmente progressivement jusqu'aux environs du point où le potentiel d'action coupe la ligne de potentiel zéro, c'est-à-dire jusqu'au moment où la membrane n'est temporairement plus polarisée, ni dans un sens, ni dans l'autre. Après cet instant, la repolarisation s'accélère considérablement et il est difficile, de ce fait, à cause du tracé oblique, de préciser avec certitude l'évolution de la résistance membranaire au cours de cette phase du potentiel d'action.

L'augmentation précoce de résistance électrique membranaire, au cours du potentiel d'action, est probablement liée au phénomène « d'inactivation » selon la terminologie de Hodgkin, c'est-à-dire, à la diminution de l'accroissement de perméabilité au sodium contemporain de l'activité.

La théorie ionique qui explique précisément l'origine des potentiels cellulaires par des modifications sélectives des perméabilités pour certains ions (sodium et potassium en particulier) exige qu'au moment du plateau ventriculaire, la perméabilité au Na^+ reste grande par rapport à la perméabilité au K^+, puisque le potentiel de la membrane demeure à ce moment fortement négatif par rapport à ce qu'il est au repos.

La diminution de perméabilité totale ou partielle au sodium, devrait donc, en principe, s'accompagner d'une diminution correspondante temporaire de la perméabilité pour les ions potassium, à l'inverse de ce qui se passe au niveau de la membrane des fibres nerveuses [Hodgkin et Huxley, 1952 [4]] (*fig.* 2). Cette hypothèse est pour le moment difficile à vérifier expérimentalement.

Si on l'exclut, on peut admettre, dans le cadre de la théorie ionique, que la perméabilité pour le sodium reste considérable tout au long du plateau, mais cette autre hypothèse paraît incompatible avec l'accroissement très précoce de résistance signalé dans la présente Communication.

Une dernière hypothèse formulée par Hodgkin [6] suggère que le transporteur de sodium, par les fibres cardiaques ventriculaires ne serait pas strictement spécifique pour les ions Na^+ mais pourrait transporter aussi un peu de potassium (10 % par exemple).

Dans ce cas, la très grande perméabilité au Na^+ du début du potentiel d'action serait partiellement contrebalancée, par une perméabilité au K^+ également accrue qui empêcherait le potentiel membranaire d'atteindre une valeur négative (face externe) trop importante.

L'inactivation du transporteur, conservant le rapport des perméabilités au K^+ et au Na^+, maintiendrait le potentiel inchangé tant que cette perméabilité supplémentaire au potassium resterait grande par rapport à la perméabilité normale de la membrane pour le potassium. Ceci exige l'hypothèse supplémentaire que la valeur de la pile au Na^+ soit très supérieure à la valeur de l'inversion de potentiel au moment du sommet du potentiel

d'action. Cette hypothèse, qui n'est pas actuellement prouvée, mais qui est plausible, présente le mérite de la simplicité.

(1) E. Coraboeuf, R. Distel et J. Boistel, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 1757.
(2) E. Coraboeuf, R. Distel et J. Boistel, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1927.
(3) S. Weidmann, *J. Physiol.* (London), 115, 1951, p. 227.
(4) A. L. Hodkin et A. F. Huxley, *Proc. Roy. Soc. B.*, 140, 1952, p. 177.
(5) S. Weidmann, Communication personnelle.
(6) A. L. Hodgkin, Communiqué par S. Weidmann.
(7) W. S. Wilde, dans Q. R. Murphy, *Metabolic aspects of membrane transport*, Madison, University of Wisconsin Press, 1955.

(*Laboratoire de Physiologie animale, Poitiers et Laboratoire de Physiologie, Sorbonne, Paris.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Corticotrophines d'origine bactérienne. Pouvoir corticotrope spécifique d'un produit non toxique extrait d'une souche rugueuse de* Salmonella typhi (1). Note de MM. **Louis Chedid** et **Fernand Boyer**, présentée par M. Robert Courrier.

Plusieurs souches bactériennes contiennent une substance douée d'un pouvoir corticotrope véritable comparable à celui que nous avons signalé avec les endotoxines. Nous avons réussi à isoler, à partir d'une souche rugueuse réputée non pathogène, un produit non toxique d'une activité comparable à celle des corticotrophines hypophysaires. Ces résultats nous orientent vers une source nouvelle, abondante et très maniable, de produits à propriété hormonale.

Nous avons précédemment signalé que certaines endotoxines possèdent une action corticotrope véritable et que cette très grande activité — comparable à celle des corticotrophines hypophysaires — pouvait être partiellement dissociée des effets toxiques de ce produit bactérien (2). Ces endotoxines extraites par la méthode de Boivin, ont été identifiées par cet auteur comme étant l'antigène somatique O ou antigène glucido-lipidique (2).

Pour intéressante que soit cette constatation, sa portée pratique était considérablement limitée par la toxicité de ce produit. Aussi, avons-nous recherché cette même propriété hormonale chez d'autres souches microbiennes, réputées non pathogènes et peu toxiques. Des 9 souches les moins toxiques, parmi les 17 essayées, 6 se sont révélées aussi actives que les souches lisses *Salmonella typhi* (Ty2) et *Salmonella enteritidis* (var. Danysz) dont nous avions précédemment extrait les endotoxines par la méthode de Boivin.

Nous nous sommes attachés à séparer l'action toxique de l'action hormonale, à partir d'une souche rugueuse de *Salmonella typhi* (souche R_2).

Matériel et méthodes. — L'action corticotrope a été étudiée par le test

de Porter qui consiste à mesurer la déplétion de l'ascorbie surrénalienne chez le Rat prétraité à l'hydrocortisone [pour détails ([2])].

La toxicité des produits a été mise en évidence chez la Souris surrénalectomisée depuis 48 h, laquelle se révèle 100 fois plus sensible que la Souris normale à l'antigène glucido-lipidique, comme à la toxine R_2.

Les détails des méthodes d'extraction seront publiés ailleurs. Rappelons que l'antigène O a été obtenu par la technique de Boivin ([2]) et la toxine R_2 par la méthode de Raynaud ([3]).

Alors que l'endotoxine ou antigène O, qui est *soluble* dans l'acide, est douée d'une activité corticomimétique très nette, la toxine R_2, qui est aussi toxique, mais qui *précipite* dans l'acide, est dépourvue d'action hormonale. Le produit R_2 III B correspond à la fraction, extraite de la souche R_2, qui est soluble dans l'acide trichloracétique N/4 et précipitée par l'alcool, après dialyse.

Les germes hydrolysés ont été traités dans les conditions suivantes. Une culture de 24 h sur gélose est recueillie dans de l'eau physiologique. Les germes, après avoir été centrifugés, sont mis au contact d'une solution d'acide sulfurique N/50 (0,5 g de germes par millilitre) dans des tubes scellés et autoclavés à 115° pendant 20 mn. Après centrifugation le surnageant est dialysé et lyophilisé.

Après quoi, les mêmes germes sont mis au contact d'une nouvelle solution de SO_4H_2 N/50, laquelle sera traitée comme précédemment.

Dans certains cas, les germes ont été hydrolysés une seule fois, mais après avoir été mis au contact d'une solution hypertonique pendant 4 jours, ce traitement ayant pour but de les débarrasser d'une partie de leur toxicité.

Enfin dans un cas les germes ont été mis au contact de SO_4H_2 N/50 pendant 24 h mais à une température de + 5° C.

Résultats. — Les résultats concernant l'activité des différentes souches microbiennes ainsi que ceux des diverses fractions obtenues à partir des germes R_2 seront publiés ailleurs, faute de place.

Seules les expériences ayant trait aux fractions les plus intéressantes de la souche R_2, sont consignées dans le tableau suivant. On y voit que le produit R_2 III B a conservé la majeure partie de l'action hormonale tout en ne conservant qu'une très faible toxicité (25 fois moins que la souche) dont on doit, sans doute, pouvoir se débarrasser par une purification plus poussée.

Par ailleurs, le produit résultant de la double hydrolyse semble avoir perdu toute sa toxicité, bien qu'il ait conservé son action corticomimétique.

Son activité paraît comparable à celle d'une préparation commerciale d'hormone corticotrope (ACTH) (*voir* tableau).

Il existe donc dans la souche Ty 2, comme dans la souche R_2 une substance capable de provoquer la chute de l'acide ascorbique surrénalien à des doses

du même ordre que celle de l'ACTH hypophysaire. Cette substance qui est indépendante de l'antigène O et de la toxine R_2, n'est pas toxique quand elle est séparée de ce dernier produit.

	Produits.	Dose (mg).	Nombre d'animaux.	Déplétion de l'ascorbie surrénalienne.	Toxicité (mg).	Activité ACTH. Toxicité.
Souche Ty 2	Germes hydrolysés et autoclavés, une fois.....	5	5	44 % p 0,01 (*)	0,01	1/500
	Antigène O (extraction Boivin)............	0,5	10	40 p 0,01	0,005	1/100
Souche R_2	Germes hydrolysés non chauffés............	5	5	21 p 0,05	–	–
	Germes hydrolysés et autoclavés, une fois.....	2	5	5 p. s. (**)	0,05	1/100
		5	50	39 p 0,01		
		10	5	50 p 0,01		
	Toxine R_2............	0,5	10	0	0,005	–
	R_2 III B..............	2	20	20 p 0,001	1	1/4
		5	20	30 p 0,01		
	Germes hydrolysés et autoclavés, deux fois....	4	25	22 p 0,01	Pas toxique à 2 mg	> 1/2
	ACTH................	5	16	45 p 0,01	Légèrement toxique à 5 mg	< 1

(*) Pourcentage de chute par rapport à des témoins faits dans la même expérience p = degré de probabilité d'après le test de Student;

(**) p. s. = pas significatif.

N. B. — On recueille, à partir de 1 g de germes R_2, environ :

1° 10 mg après hydrolyse (une fois) et lyophilisation;

2° 4 mg après hydrolyse (deux fois) et lyophilisation;

3° 2 mg de toxine R_2 (méthode de Raynaud);

4° 1 mg de R_2 III B.

On recueille, à partir de 1 g de germes Ty 2 environ :

1° 10 mg après hydrolyse (une fois) et lyophilisation;

2° 5 mg d'antigène O (méthode de Boivin).

Rappelons que chez le Rat prétraité à l'hydrocortisone les agressions non spécifiques n'ont aucun retentissement sur la surrénale. Seules les corticostimulines (ACTH) et les substances d'origine hypothalamique hypophyso-stimulantes (CRF) sont capables de provoquer une chute de l'acide ascorbique surrénalien dans ces conditions. Des expériences en cours chez l'animal hypophysectomisé nous permettront d'affirmer s'il s'agit d'une substance hormonale de nature voisine de celle de l'ACTH ou de celle du CRF.

D'ores et déjà, étant donné le très grand intérêt thérapeutique de ces hormones et compte tenu du fait que le produit microbien est non toxique, nous disposons d'une source de substance à action hormonale, dont l'intérêt peut être considérable.

([1]) Document retiré du pli cacheté n° 13.761 ouvert à la demande des auteurs le 28 avril 1958.

([2]) L. Chedid et F. Boyer, Pli cacheté déposé le 20 mai 1957, sous le n° 13.672.

([3]) M. Digeon, *Thèse de Sciences*, Paris, 1955.

(*Laboratoire d'Endocrinologie, Collège de France, Chimie Thérapeutique B, Institut Pasteur.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Augmentation par l'adrénaline des effets inhibiteurs de la cortisone sur la fonction thyréotrope de la Souris.* Note (*) de MM. **Paul Delost** et **Pierre Carteret**, présentée par M. Robert Courrier.

L'acétate de cortisone, injecté pendant sept jours, à la dose totale de 5 à 7 mg, produit chez la jeune Souris femelle un ralentissement de l'activité thyréotrope mesurée par les tests histophysiologiques. Associée à la cortisone, l'adrénaline, à la dose totale de 0,14 à 0,20 mg, augmente fortement les effets inhibiteurs de la cortisone.

La cortisone et l'adrénaline participent probablement, d'une manière directe ou indirecte, à l'équilibre endocrinien qui régit le fonctionnement thyroïdien. Des données cliniques et expérimentales il est difficile de déduire des conclusions définitives. Si les méthodes utilisant l'iode radioactif ^{131}I sont généralement en faveur de l'action inhibitrice de la cortisone et de l'adrénaline sur l'activité thyroïdienne, les méthodes histologiques apportent des résultats souvent contradictoires. On trouvera la bibliographie relative à ce sujet dans les Mémoires de K. Brown-Grant et J. G. Gibson ([1]), de M. de Visscher et C. Beckers ([2]), et de P. Delost et H. Delost ([3]). Dans un travail récent, effectué chez la jeune Souris femelle, nous avons montré que l'adrénaline, à forte dose, produisait une inhibition prolongée de l'activité thyréotrope [P. Delost et P. Carteret ([4])]. Nous avons étudié ensuite, chez le même animal, l'action de la cortisone et de l'association cortisone-adrénaline sur la thyroïde; voici rapidement résumées nos observations.

Techniques. — De jeunes souris femelles vierges issues d'une souche homogène non pure sont réparties en deux séries, chacune de trois lots : témoins, traités par la cortisone, et traités par l'association cortisone-adrénaline; chaque lot comprend dix individus de même âge et de poids voisins. Dans la première série, les souris âgées de 35 jours reçoivent pendant 7 jours, soit uniquement de l'acétate de cortisone (1 mg par 20 g chaque jour), soit de la cortisone (à la même dose) et de l'adrénaline (1 mg par kilogramme de poids chaque jour injecté en même temps que la cortisone); les animaux sont sacrifiés le 8e jour. Dans la deuxième série, les souris âgées de 72 jours, reçoivent pendant 7 jours, soit 1 mg de cortisone par jour et par animal, soit de la cortisone (à la même dose) et de

l'adrénaline (0,02 mg par animal et par jour); sacrifice le 8e jour. L'activité thyréotrope hypophysaire de ces animaux a été mesurée, d'une part par l'examen histologique classique de la thyroïde et d'autre part par les tests histophysiologiques thyroïdiens, dont nous avons donné la description dans une précédente communication ([3]).

Résultats (*voir* tableau). — 1° *Animaux âgés de 36 jours.* — La cortisone produit dans l'ensemble une diminution de l'activité thyroïdienne; les différences par rapport aux témoins sont hautement significatives pour deux tests : d/n ($p < 0{,}001$) et E % ($p < 0{,}001$), et à la limite de signification pour un test : C % ($p = 0{,}05$); toutefois l'épithélium thyroïdien n'est pas complètement atrophié; chez certains animaux il est encore relativement bien stimulé. L'association cortisone-adrénaline provoque une inhibition beaucoup plus nette que la cortisone seule; les quatre tests sont hautement significatifs ($p < 0{,}001$). L'adrénaline augmente donc l'action involutive de la cortisone sur la thyroïde : les différences sont très significatives pour trois tests : S/P ($p < 0{,}001$), d/n ($p < 0{,}001$), E % ($p < 0{,}001$).

Age (*) jours.	Hormones.	Dose totale (mg).	$\frac{S}{P}$.	C (%).	$\frac{d}{n}$.	E (%).
36–43.	Témoins......	–	5,84 ± 0.49	14,99 ± 2,69	1,73 ± 0,19	57,2 ± 6,60
	Cortisone.....	5 à 7	6,72 ± 0,67	16,20 ± 2,66	1,96 ± 0,12	51,6 ± 2,22
	Cortisone..... + Adrénaline....	5 à 7 0,20	5,04 ± 0,21	17,64 ± 1,46	2,28 ± 0,10	44,3 ± 1,50
72–79.	Témoins......	–	4,40 ± 0,53	9,81 ± 1,46	1,55 ± 0,70	67,2 ± 4,87
	Cortisone.....	7	3,85 ± 0,25	17,43 ± 1,96	2,19 ± 0,09	48,8 ± 2,60
	Cortisone..... + Adrénaline....	7 0,14	3,61 ± 0,28	20,52 ± 0,75	2,38 ± 0,05	41,5 ± 1,70

(*) Age au début et à la fin du traitement.

Valeurs des tests histophysiologiques : rapport de la somme des surfaces de la plus grande section transversale de chaque lobe thyroïdien au poids de l'animal (S/P), pourcentage de colloïde (C %), rapport du diamètre moyen au nombre moyen de cellules des follicules (d/n), pourcentage d'épithélium (E %), chez de jeunes Souris femelles traitées pendant 7 jours par la cortisone et par l'association cortisone-adrénaline.

2° *Animaux âgés de 72 jours.* — La thyroïde des souris traitées par la cortisone subit une involution plus marquée qu'à l'âge de 36 jours; trois tests sont hautement significatifs : C %, d/n, E % ($p < 0{,}001$). L'inhibition de l'activité thyréotrope est encore plus importante après traitement par l'association cortisone-adrénaline : les différences sont très significatives par rapport aux témoins normaux (S/P : $p = 0{,}02$; C %, d/n, E % : $p < 0{,}001$), ainsi que par rapport aux traités par la cortisone pour trois tests (C % : $p < 0{,}01$; d/n : $p = 0{,}001$; E % : $p < 0{,}001$).

Dans les deux séries d'expériences, la thyroïde de nombreux animaux traités par la cortisone et par l'association adrénaline-cortisone, est le siège d'un processus de dégénérescence graisseuse entre et à l'intérieur des vésicules, qui parfois détruit une grande partie de la glande.

Conclusions. — La cortisone produit donc chez la jeune Souris femelle, un ralentissement de la fonction thyréotrope qui n'aboutit pas à une atrophie complète de l'épithélium thyroïdien, mais à un état de faible stimulation; cette atteinte est plus forte à l'âge de 72 jours qu'à 36 jours. Ces résultats confirment ceux des auteurs qui ont employé l'iode radioactif ^{131}I, en particulier K. Brown-Grant (5) et R. Courrier et coll. (6); ils sont en désaccord avec nos observations chez les rongeurs sauvages, chez lesquels la cortisone provoque une hypertrophie de l'épithélium thyroïdien (3); ceci indique qu'il doit exister des différences entre les espèces animales en ce qui concerne l'action des hormones sur la thyroïde. L'association cortisone-adrénaline est responsable d'une inhibition thyroïdienne presque totale et ce phénomène est plus net à 72 jours qu'à 36 jours. Ainsi l'adrénaline, qui seule est capable d'une inhibition prolongée sur l'activité thyréotrope de la Souris [P. Delost et P. Carteret (4)], augmente les effets inhibiteurs de la cortisone quand elle est associée à cette hormone. Étant donné ces résultats et le fait que l'adrénaline s'oppose en partie à l'atrophie de la surrénale consécutive au traitement cortisonique [P. Delost et P. Chirvan-Nia (7)], il y aurait intérêt à expérimenter l'association cortisone-adrénaline dans les hyperthyroïdies. Le mécanisme de ces actions hormonales sera discuté dans un prochain Mémoire (8).

(*) Séance du 12 mai 1958.

(1) K. Brown-Grant et J. G. Gibson, *J. Physiol.*, London, **131**, 1956, p. 85.

(2) M. de Visscher et C. Beckers, *J. Physiol.*, Paris, **49**, 1957, p. 439.

(3) P. Delost et H. Delost, *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 2967.

(4) P. Delost et P. Carteret, *J. Physiol.*, Paris, 1958, 26e Réunion des Physiologistes de Langue française.

(5) K. Brown-Grant, *J. Physiol.*, London, **131**, 1956, p. 58.

(6) R. Courrier, F. Morel, L. Zizine et A. Psychoyos, *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 217.

(7) P. Delost et P. Chirvan-Nia, *C. R. Soc. Biol.*, **151**, 9 novembre 1957.

(8) P. Carteret, *Thèse Médecine*, Paris, 1958 (sous presse).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *La répartition des nucléotides libres dans les diverses zones du cristallin de bovidés jeunes et âgés.* Note (*) de MM. **Paul Mandel**, **Jean Klethi** et Mlle **Noëlle Virmaux**, présentée par M. René Fabre.

L'étude comparée des nucléotides libres diverses de zones du cristallin de bovidés jeunes et âgés révèle que les fibres formées par l'épithélium de cristallins âgés sont dès le départ moins bien pourvues en nucléosides polyphosphates qui interviennent dans la synthèse et le renouvellement des protéines et de l'acide ribonucléique.

En employant la méthode de Lepage, nous avions constaté que la teneur en composés phosphorés acido-solubles et surtout en molécules riches en énergie diminue avec l'âge ([1]). Ces résultats ont été confirmés par chromatographie sur colonne ([2]). En même temps, a été démontrée la présence d'autres nucléosides polyphosphates dans le cristallin ([3]). Il s'est également avéré qu'au sein d'un même cristallin, les fibres plus jeunes situées dans la zone périphérique contiennent plus de nucléosides polyphosphates que les fibres plus âgées de la zone centrale ([4]). Il nous a donc paru intéressant de comparer la teneur en nucléosides polyphosphates des diverses zones de cristallins d'animaux jeunes et âgés. Notons que récemment Pirie et Heyningen ([5]) ont retrouvé nos valeurs d'adénosine triphosphate (A. T. P.) mais ont enregistré des taux d'uridine triphosphate supérieurs aux nôtres probablement par suite des difficultés de séparation des guanosine et uridine triphosphates par leur méthode.

Nos essais ont porté pour chaque détermination, soit sur 24 cristallins de bovidés jeunes, soit sur 12 cristallins d'animaux âgés. Les cristallins sont prélevés aux abattoirs à moins d'une minute après le sacrifice de l'animal par saignée, puis immédiatement congelés à l'aide d'un mélange neige carbonique-acétone. Nous isolons des cristallins une zone superficielle antérieure, d'une épaisseur de 80 μ, une zone intermédiaire dite zone corticale et une zone centrale. Les méthodes employées, en particulier le fractionnement des nucléotides, sont indiquées ailleurs ([2]), ([4]), ([3]). L'acide désoxyribonucléique (A. D. N.) est déterminé par la technique de Schmidt et Thannhauser ([6]) légèrement modifiée; le désoxypentose est dosé selon Ceriotti ([7]).

Les résultats de nos essais sont consignés dans le tableau.

Il ressort de l'examen du tableau que la quantité de nucléosides triphosphates pour 100 g de protéines comme d'ailleurs pour 100 g de poids frais est plus faible dans la zone épithéliale des sujets âgés, comparée à celle des sujets jeunes. Il en est de même de la zone corticale. Ainsi, les cellules relativement jeunes du cortex des animaux âgés s'avèrent en infériorité quant à la teneur en polyphosphates par rapport aux cellules de la même zone de cristallins jeunes. On peut en déduire que les fibres qui continuent à être formées par l'épithélium du cristallin de sujets vieux, sont, dès le départ, moins bien pourvues que les fibres du même âge, issues de l'épithélium du cristallin jeune. Ceci suscite une analogie avec la constatation souvent faite d'enfants déficients issus de parents âgés.

En rapportant les valeurs à l'A. D. N., nous les exprimons par rapport à une constante tissulaire située dans le noyau. C'est en fait la meilleure façon de comparer la situation des cellules dont les constituants cytoplasmiques peuvent varier avec l'âge. Il apparaît dans ces conditions que l'écart est relativement faible entre l'épithélium de cristallins de divers

âges; les triphosphates sont cependant plus abondants chez les jeunes. Par contre, la différence est du simple au double entre les fibres du cortex de cristallins jeunes et âgés. On est évidemment frappé par la teneur des nucléotides du cortex qui dépasse celle de la zone épithéliale quand on rapporte les valeurs à l'A. D. N. Ceci s'explique par la taille bien plus grande des fibres cristalliniennes comparées aux cellules épithéliales.

Phosphore inorganique et nucléotides libres de cristallins de bovidés jeunes et âgés.

	PO_4.	AMP.	GMP + IMP + UMP.	ADP.	UDPA.	UDPG.	CTP.	ATP.	GTP + UTP.
Valeurs exprimées en μmol pour 100 g de protéines.									
Jeunes :									
A......	804	71	49	98	171	319	138	1650	637
B......	676	52	42	66	109	266	105	1205	435
C......	493	43	37	80	26	62	–	110	37
Agés :									
A......	1469	70	54	190	105	292	32	1170	456
B......	947	43	63	117	65	232	24	634	272
C......	483	36	40	21	9	23	–	18	13
Valeurs exprimées en μmol pour 1 μg de P. A. D. N.									
Jeunes :									
A......	157	13,8	9,6	19,2	33,5	62,5	27,0	323	124
B......	300	23,1	18,6	29,3	48,4	118,0	46,7	535	193
Agés :									
A......	350	16,6	12,8	45,2	25,0	69,5	7,6	278	108
B......	371	16,8	24,7	45,9	25,5	96,0	9,4	248	106
Valeurs exprimées en μmol pour 1 μg de P. A. R. N.									
Jeunes :									
A......	20,0	1,7	1,2	2,4	4,2	7,9	3,4	40,9	15,8
B......	57,8	4,4	3,6	5,6	9,3	22,7	9,0	103,0	37,2
Agés :									
A......	93,6	4,4	3,4	12,1	6,7	18,6	2,0	74,5	29,0
B......	172,0	7,8	11,4	21,3	11,8	42,2	4,3	115,0	49,5

A, zone épithéliale; B, zone corticale; C, zone centrale.

AMP-ADP-ATP, adénosine mono-, di- et triphosphate; CTP, cytidine triphosphate; GMP-GTP, guanosine mono- et triphosphate; IMP, inosine monophosphate; UMP-UTP, uridine mono- et triphosphate; UDPA-UDPG, uridine diphosphate N- acétylglucosamine et glucose.

Néanmoins, la densité des polynucléotides dans le cytoplasme est inférieure dans le cortex comme en témoignent les valeurs par unité de poids de protéines. C'est là un fait important car comme nous l'avons exposé antérieurement ([8]), nous considérons que le vieillissement précoce du cristallin est dû à un déficit en disponibilités d'énergie qui s'aggrave progressivement. Cette énergie est nécessaire au renouvellement des protéines,

à la synthèse de l'acide ribonucléique (A. R. N.) et des enzymes. Ainsi plus il y a de protéines, plus il faudrait d'énergie; sous cet angle, le quotient liaisons riches en énergie/protéines traduit le mieux le trouble manifesté au cours du vieillissement.

Les nucléosides polyphosphates sont également nécessaires à la synthèse des A. R. N. qui participent au renouvellement et la production des protéines. Or là encore, le quotient nucléotides libres/A. R. N. va en diminuant, offrant un autre aspect du phénomène de vieillissement.

(*) Séance du 12 mai 1958.
(1) J. Nordmann et P. Mandel, *Comptes rendus*, 235, 1952. p. 834.
(2) P. Mandel et J. Klethi, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 992.
(3) J. Klethi et P. Mandel, *Biochim. Biophys. Acta*, 24, 1957, p. 642.
(4) P. Mandel et J. Klethi, *Biochim. Biophys. Acta*, 28, 1958, p. 199.
(5) R. Van Hylningen et A. Pirie, *Biochem. J.*, 68, 1958, p. 18.
(6) G. Schmidt et S. J. Thannhauser, *J. Biol. Chem.*, 161, 1945, p. 83.
(7) G. Ceriotti, *J. Biol. Chem.*, 198, 1952, p. 297.
(8) P. Mandel, *Biochimie du cristallin. Exposés annuels de Biochimie médicale*, 1956, p. 187.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Modes de conjugaison de la corticostérone et de la 11-déhydrocorticostérone*. Note (*) de M. **Jorge Pasqualini**, présentée par M. Léon Binet.

Les stéroïdes urinaires, après administration d'hormone corticotrope (ACTH), ont été fractionnés en glycuronosides, sulfates et fraction libre. La totalité de la corticostérone et de la 11-déhydrocorticostérone est localisée dans la fraction sulfoconjuguée; ces deux hormones sont libérées de cette fraction par la sulfatase purifiée; cela apporte la preuve qu'elles sont totalement sulfoconjuguées, probablement en C_{21}.

Mode opératoire. — Les stéroïdes urinaires, après administration de 80 U. I. d'ACTH, sont extraits des urines par la méthode de R. W. H. Edwards et A. E. Kellie (1). On les fractionne par chromatographie sur alumine, par la méthode de O. Crépy et coll. (2), ce qui permet de séparer les esters sulfates des glycuronosides. Dans la fraction contenant les stéroïdes libres et sulfoconjugués on extrait les stéroïdes libres par le chloroforme. On fait agir sur les sulfoconjugués 500 U. I./ml de sulfatase purifiée par la méthode de P. Jarrige. Après extraction des stéroïdes libérés par la sulfatase, les sulfates résistant à l'action de l'enzyme sont extraits à nouveau par la méthode de Kellie et sont hydrolysés par le dioxane-acide trichloracétique (méthode de S. L. Cohen et I. B. Oneson) (3).

La fraction glycuronoside est hydrolysée par la β-glycuronidase. Les corticostéroïdes des différentes fractions obtenues ainsi sont identifiés par chromatographie sur papier (absorption à 254 mμ), révélation au

bleu de tétrazolium, fluorescence à la soude et à l'acide phosphorique; après acétylation on refait une chromatographie sur papier pour identifier les acétates.

Pour la chromatographie de la corticostérone et de la 11-déhydrocorticostérone libres, on a utilisé successivement les systèmes chloroforme/formamide, puis hexane-benzène/propanediol. Pour la chromatographie des acétates de la corticostérone et de la 11-déhydrocorticostérone on a utilisé le système méthyl-cyclohexane-benzène/propanediol.

Répartition des corticostéroïdes
dans les fractions libres, sulfoconjuguée et glycuroconjuguée
dans un mélange d'urines
de sujets ayant reçu deux injections de 40 U. I. d'ACTH-Zn.

	Libre	Fraction sulfoconjuguée		Fraction glycuronoside
		sulfatase	dioxane-acide trichloracétique	β-glycuronidase
	μg ‰.	μg ‰.	μg ‰.	μg ‰.
Corticostérone	traces	180–200	0	0
11-déhydrocorticostérone	traces	70–80	0	0
Cortisone	15	8	4	70
Hydrocortisone	100	100	5	100
Aldostérone	7	–	6	35

Les valeurs sont indiquées par évaluation chromatographique avec une erreur de ± 40 %.

Il apparaît sur le tableau que la corticostérone et la 11-déhydrocorticostérone sont en quasi-totalité sulfoconjuguées. On les retrouve en effet dans la fraction des esters sulfates isolés par chromatographie sur alumine et elles sont libérées en totalité par la sulfatase.

L'aldostérone et la majeure partie de la cortisone ne sont pas excrétées sous forme d'esters sulfates; 30 % du cortisol sont sulfoconjugués. Ce sont là des résultats préliminaires concernant la forme d'excrétion de ces trois corticostéroïdes; nous poursuivons actuellement cette étude afin d'identifier ces stéroïdes après acétylation et d'établir le mode de conjugaison de l'aldostérone.

(*) Séance du 12 mai 1958.

(1) R. W. H. Edwards, A. E. Kellie et A. P. Wade, *Memoirs Soc. Endoc.*, London, 2, 1953, p. 53.

(2) O. Crépy, M. F. Jayle et F. Meslin, *Acta Endocrinologica*, 24, 1957, p. 233.

(3) S. L. Cohen et I. B. Onesson, *J. Biol. Chem.*, 200, 1953, p. 245.

PHARMACOLOGIE. — *Sur la potentialisation de l'action analgésique de la l-méthadone par la 5-hydroxytryptamine (sérotonine).* Note (*) de Mlles **Laïa Buchel**, **Jeanne Lévy** et **Odette Tanguy**, présentée par M. Léon Binet.

La sérotonine potentialise les effets analgésiques provoqués par la *l*-méthadone sur la Souris (stimulus mécanique), alors que la réserpine — qui favorise la décharge de sérotonine et de sympathine du cerveau — se conduit vis-à-vis d'eux comme un antagoniste.

L'influence synergique exercée par la 5-hydroxytryptamine (5 HT) exogène sur la durée du sommeil provoqué par les hypnotiques a servi de base à l'école de Brodie ([1]) pour établir une relation entre, d'une part, un phénomène analogue provoqué par l'administration successive de réserpine et d'hypnotiques et, d'autre part, la mise en liberté de sérotonine endogène par la réserpine à partir de réserves variées de l'organisme, notamment de celles du cerveau.

Cette hypothèse serait consolidée si des analogies étaient constatées entre d'autres effets centraux de la réserpine et de la sérotonine. Il nous a paru d'autant plus intéressant de déterminer si ce parallélisme se reproduit vis-à-vis de l'analgésie, que nous possédons peu de renseignements sur l'influence exercée par ces deux substances vis-à-vis de l'action analgésique.

La réserpine, sédative par elle-même ([2]), est dépourvue d'action analgésique propre ([3]). Schneider ([4]) a vérifié que cette substance ne modifie pas, chez la Souris, le seuil de perception de la douleur; il a, de plus, montré qu'elle se conduit comme un antagoniste des effets analgésiques de la morphine ([5]). Elle se différencie à cet égard de la chlorpromazine ([6]).

Dans nos expériences, nous avons utilisé comme test la technique de Haffner ([7]), précisée par Bianchi et Franceschini ([8]), basée sur un stimulus mécanique exercé chez la Souris ([9]) et comme analgésique le bromhydrate de *l*-méthadone, administré par la voie sous-cutanée, à des groupes de 20 souris, aux doses de 3 ou 4 μg/g ([10]).

La sérotonine (sulfate de créatinine et de 5-hydroxytryptamine) a été administrée par la voie sous-cutanée, aux doses, non analgésiques, de 5 à 100 μg/g. Dans les expériences d'associations sérotonine-*l*-méthadone, l'analgésique a été administré à des groupes de 10, 15 ou 20 souris, immédiatement ou 20 mn après la sérotonine.

La réserpine (serpasil) a été administrée par la voie intrapéritonéale, à des doses variant de 0,25 à 5 μg/g, 1 h à 24 h avant la *l*-méthadone. Nous avons vérifié que la réserpine seule ne provoque jamais d'analgésie et que le solvant ([11]) dans lequel elle est dissoute est également sans influence sur l'action analgésique de la *l*-méthadone.

Nous avons rassemblé dans le tableau suivant ([12]) les résultats obtenus dans nos expériences, qui ont été effectuées sur deux lots de Souris de sensibilité différente.

Il s'ensuit que :

1° La sérotonine est capable, à des doses variant de 5 à 20 µg/g, d'augmenter deux à trois fois la durée de l'analgésie provoquée par la *l*-méthadone, à condition d'être administrée 20 mn avant celle-ci. A doses plus élevées, elle diminue le pourcentage des animaux analgésiés.

2° La réserpine qui, à doses faibles (0,25 à 0,5 µg/g), ne modifie pas les effets analgésiques de la *l*-méthadone, lorsqu'elle est administrée 3 h avant elle, diminue, à la dose de 1 à 5 µg/g, le pourcentage des animaux analgésiés par la *l*-méthadone et la durée de l'analgésie.

Influence de la sérotonine et de la réserpine sur l'action analgésique de la l-méthadone.

Substances associées (µg/g).	Bromh. *l*-méthadone (µg/g).	Intervalle entre les deux injections (h).	Expériences sur deux lots de souris de sensibilité différente			
			A (*).	B (**).	A (*).	B (**).
	4	–	50	96	62	100
	3	–	–	–	25	75
		1re *partie : Sérotonine.*				
5............	4	0	64	66	–	–
10............	4	0	55	80	–	–
5............	4	1/3	123	90	–	–
10............	4	1/3	104	87	95	100
20............	4	1/3	147	70	–	–
100............	4	1/3	44	27	–	–
5............	3	1/3		–	58	80
10............	3	1/3	–	–	62	90
20............	3	1/3	–	–	80	60
100............	3	1/3	–	–	79	50
		2e *partie : Réserpine.*				
2............	4	1	31	90	–	–
5............	4	1	33	60	–	–
0,25............	4	3	56	80	–	–
0,5............	4	3	58	90	–	
1............	4	3	34	70	–	–
2............	4	3	43	55	23	10
5............	4	3	22	20	–	–
2............	4	24	34	75	–	–

(*) A, durée de l'analgésie (minutes).
(**) B, pourcentage des animaux analgésiés.

L'analogie observée dans la potentialisation du sommeil expérimental sous l'influence de la sérotonine et de la réserpine n'est pas retrouvée vis-à-vis de l'action analgésique de la *l*-méthadone. La sérotonine potentialise

l'analgésie, la réserpine, qui favorise la décharge de sérotonine et de sympathine du cerveau, la combat.

Rappelons que le manque de parallélisme entre les effets de la sérotonine et de la réserpine a été récemment signalé par différents auteurs en ce qui concerne leur antagonisme vis-à-vis de certains convulsivants ([13]).

(*) Séance du 12 mai 1958.

([1]) B. B. Brodie et P. A. Shore, *Hormones, Brain Function and Behavior*, 1957, p. 161-180, (Ed. Acad. Press. New-York) et P. A. Shore et B. B. Brodie (1957), *Psychotropic Drugs*, édité par Garattini et Ghetti, p. 423-427, Ed. Elsevier Publishing Company.

([2]) H. Bein, F. Gross, J. Tripod et R. Meier, *Schweitz. Med. Wschr.*, 83, 1953, p. 1007-1012.

([3]) Le fait que la réserpine est dépourvue de propriétés analgésiques pourrait être interprété comme un argument en défaveur d'une intervention des substances adrénaliniques dans l'analgésie — tout au moins d'une action au niveau du système nerveux central — intervention qui pourrait être invoquée, lorsque Vogt, *J. Physiol. London*, 123, 1954, p. 451-481, montra que la morphine, comme d'ailleurs la réserpine elle-même (Holzbauer et Vogt, *J. Neurochim.*, 1, 1956, p. 8-17), favorise la mise en liberté de sympathine à partir de l'hypothalamus.

([4]) J. A. Schneider, *Proc. exp. Biol. Med.*, 87, 1954, p. 614-615.

([5]) J. Tripod, H. J. Bein et R. Meier, *Archiv. intern. Pharmacodyn.*, 96, 1954, p. 406-425, ont montré que la réserpine est antagoniste, d'une part, de la motilité de la Souris expérimentalement augmentée par la morphine et, d'autre part, du catatonus de la queue provoqué par cette substance (phénomène de Straub).

([6]) S. Courvoisier, J. Fournel, R. Ducrot, M. Kolsky, P. Koetschet, *Arch. intern. Pharmacodyn.*, 92, 1953, p. 305-361.

([7]) F. Haffner, *Deut. Med. Woch.*, 55, 1929, p. 731-734.

([8]) C. Bianchi et J. Franceschini, *Brit. J. Pharmacol.*, 9, 1954, p. 280-284.

([9]) L. Buchel et O. Tanguy, *Anesthésie et Analgésie*, 13, 1956, p. 879-887.

([10]) L. Buchel, Jeanne Lévy et O. Tanguy, *Anesthésie et Analgésie*, 14, 1957, p. 469-490.

([11]) Les Établissements Ciba nous ont fourni le serpasil et son solvant.

([12]) Dans les expériences antérieures ([9]), sur 60 souris expérimentées, 87 % des animaux recevant 4 μg/g de *l*-méthadone ont été analgésiés 45 mn, les limites de confiance étant de $\pm$ 3,8 pour P = 0,05.

([13]) C. Bianchi, *Nature*, 179, 1957, p. 202-203 et W. Kobinger, *Acta Pharmacol. et toxicol.*, 14, 1958, p. 138-147.

(*Laboratoire de pharmacologie et matière médicale de la Faculté de Médecine de Paris.*)

PHARMACOLOGIE. — *Sur quelques actions pharmacologiques d'une procaïne doublée sur l'azote aminé (azoprocaïne).* Note de MM. **René Hazard**, **Jacques-R. Boissier**, **Charles Malen** et M[lle] **Suzanne Larno**, présentée par M. Léon Binet.

Le doublement de la molécule de la procaïne par passage de la fonction amine en para à la fonction azoïque ne modifie pas le sens des actions

physiologiques de la procaïne mais les rend quantitativement plus marquées.

Nous avons préparé le dichlorhydrate de l'azo bis 4-4′ (phénylcarboxylate de diéthylamino éthyl) que nous désignons pour simplifier sous le nom de chlorhydrate d'azoprocaïne.

$$\begin{array}{l} N-C_6H_4-COO-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2 \\ \| \\ N-C_6H_4-COO-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2, 2\,ClH \end{array}$$

La base, rouge brique, fond à 69-70°, le chlorhydrate à 224-226° (MicroKofler).

Nous avons déterminé quelques-unes des actions pharmacologiques de ce chlorhydrate par comparaison avec celui de la procaïne.

L'azoprocaïne est 1,5 fois plus toxique que la procaïne chez la Souris par voie intraveineuse. D'une manière générale, elle exerce chez divers animaux de laboratoire les mêmes actions, qualitativement, que la procaïne mais à des doses de deux à trois fois plus faibles.

Elle provoque par injection intraveineuse lente de la solution aqueuse de son chlorhydrate chez le Lapin et la Souris des convulsions auxquelles succède, aux doses plus élevées, la paralysie.

Elle exerce sur les organes à innervation autonome les mêmes actions que la procaïne, à l'intensité près. Elle se comporte comme un ganglioplégique, diminuant en proportion des doses utilisées l'excitabilité électrique du vague, augmentant chez l'animal à vagues intacts les effets hypertenseurs de l'adrénaline injectée, diminuant puis supprimant les effets de la nicotine sur la pression artérielle.

L'azoprocaïne, plus intensément que la procaïne, diminue puis inverse chez le Chien l'action hypertensive qu'exerce à doses élevées l'acétylcholine en présence de doses fortes d'atropine.

Sur l'iléon de Cobaye, son action varie de sens suivant les concentrations : augmentation ou diminution du tonus et des mouvements spontanés; mais elle atténue ou supprime le spasme provoqué par l'acétylcholine.

Son injection intraveineuse provoque chez le Chien une chute marquée et prolongée de la pression carotidienne, même en présence d'atropine. Cette chute s'accompagne d'une dépression du cœur, surtout marquée au niveau de l'oreillette.

L'azoprocaïne dilate fortement les vaisseaux périphériques comme ceux de la patte du Chien — même à des doses qui ne modifient pas la pression générale. On retrouve ici, encore plus marquée, l'effet sympatholytique de conduction exercé par la procaïne.

Comme celle-ci enfin, mais à des concentrations deux fois plus faibles, elle produit l'anesthésie locale de surface (cornée du Lapin).

(Faculté de Médecine de Paris, Laboratoire de Pharmacologie.)

PHARMACODYNAMIE. — *Action de l'acide phényléthylacétique sur l'ototoxicité due à la dihydrostreptomycine chez le Rat et sur le vertige expérimental de la Souris.* Note (*) de M. **René Ducrot** et Mme **Odette Leau**, présentée par M. Marcel Delépine.

En 1953, J. Redel et J. Cottet ([1]) ont décrit l'activité cholérétique et hypocholestérolémiante, chez l'animal et chez l'homme, de l'acide phényléthylacétique (acide phényl-2 butyrique) et, en 1956, J. Bouche ([2]), ([3]) et son collaborateur M. Fourati ([4]) ont montré l'intérêt de la phényléthylacétamide dans le traitement des troubles cochléo-vestibulaires, et plus particulièrement des vertiges, chez les athéromateux.

Nous avons étudié l'action de l'acide phényléthylacétique, d'une part vis-à-vis de l'ototoxicité du sulfate de dihydrostreptomycine chez le Rat et, d'autre part, vis-à-vis du vertige expérimental provoqué mécaniquement chez la Souris.

Les essais d'ototoxicité ont été effectués à l'aide de la technique décrite par S. Courvoisier et O. Leau ([5]) qui ont montré qu'un traitement quotidien prolongé par les antibiotiques du groupe de la streptomycine provoque chez le Rat l'apparition d'une surdité dont il est facile d'apprécier l'évolution au moyen d'un réflexe conditionné à un stimulus sonore. Dans ce test, le seuil de perception auditive de l'animal normal est de 92 dB. Les rats conditionnés sont traités, chaque jour pendant 15 semaines, par les produits à étudier et l'on mesure, une fois par semaine, l'acuité auditive des animaux en déterminant le seuil de la perception auditive.

Les rats, répartis en trois groupes de dix, ont reçu quotidiennement :

1er groupe : 100 mg/kg s. c. de sulfate de dihydrostreptomycine dans un volume de 5 ml/kg;

2e groupe : 100 mg/kg s.c. de sulfate de dihydrostreptomycine + 100 mg/kg s. c. d'acide phényléthylacétique, dans un volume de 5 ml/kg;

3e groupe : 100 mg/kg s. c. de sulfate de dihydrostreptomycine dans un volume de 5 ml/kg + 300 mg/kg p. o. d'acide phényléthylacétique dans un volume de 5 ml/kg.

Deux groupes de dix animaux témoins ont reçu respectivement :

l'un : 5 ml/kg s. c. de soluté physiologique (témoins correspondant aux deux premiers groupes);

l'autre : 5 ml/kg s. c. + 5 ml/kg p. o. de solué physiologique (témoins correspondant au 3e groupe).

L'acide phényléthylacétique a été utilisé sous forme de sel de sodium.

Les résultats obtenus ont montré que l'acide phényléthylacétique apporte une protection nette contre l'ototoxicité due à la dihydrostreptomycine chez le Rat; cette protection est presque totale pendant les cinq à sept premières semaines du traitement; elle tombe ensuite à 50 % environ pour se maintenir à cette valeur jusqu'à la fin des 15 semaines de l'expérience. A la dose de 300 mg/kg p. o., l'acide phényléthylacétique a sensiblement même activité qu'à la dose de 100 mg/kg s. c..

Les essais d'activité anti-vertige de l'acide phényléthylacétique ont été réalisés chez la Souris au moyen d'une technique qui a été décrite dans une précédente publication ([6]); cette technique consiste à imprimer à l'animal, placé dans un tube cylindrique horizontal calé sur l'arbre d'un moteur tournant à 1000 t/mn, un mouvement de rotation autour de son axe antéro-postérieur pendant 15 s. A l'arrêt du moteur, obtenu brusquement grâce à un frein, la souris, extraite du tube, roule sur elle-même pendant 10 à 12 s dans le sens de la rotation à laquelle elle a été soumise par le moteur, puis elle se redresse et reprend son comportement normal. Ce temps de rotation de 10 à 12 s de l'animal sur lui-même est très constant d'une souris à l'autre, dans les conditions indiquées, sous réserve d'utiliser des souris de poids bien homogène (18 g).

Nous utilisons des groupes d'au moins 10 souris pour chaque dose de chaque produit étudié. Chaque animal n'est soumis au test qu'une seule fois, car même après 1 ou 2 semaines de repos, il donne des durées de rotation inférieures et très irrégulières. Pour chaque dose, différents groupes de souris sont soumis au test à des temps variables après le début du traitement, comparativement à des groupes d'animaux témoins.

L'activité d'un produit est exprimée par le pourcentage de diminution du temps moyen pendant lequel les animaux tournent sur eux-mêmes, par rapport au temps moyen des témoins. L'examen statistique des résultats par M. Desmoras a montré qu'une différence de 12 % est significative à condition que les réponses pour une même série soient homogènes. A la dose de 50 mg/kg s. c. par jour, l'acide phényléthylacétique a permis d'obtenir une protection « anti-vertige » de 15 à 17 % à partir de 2 à 3 jours de traitement, protection qui a atteint 32 % le septième jour.

Conclusion. — L'acide phényléthylacétique atténue l'atteinte auditive due à un traitement prolongé par le sulfate de dihydrostreptomycine chez le Rat et exerce une activité antagoniste marquée vis-à-vis du vertige provoqué mécaniquement chez la Souris. Ces faits expérimentaux rejoignent les observations cliniques de Bouche et Fourati.

(*) Séance du 12 mai 1958.

([1]) J. Redel et J. Cottet, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2553.

(2) J. Bouche, Communication à la Société de Laryngologie des Hôpitaux de Paris du 16 janvier 1956.

(3) J. Bouche, *La Revue du Praticien*, 6, 1956, p. 2629.

(4) M. Fourati, *Thèse de médecine*, Paris, 1956.

(5) S. Courvoisier et O. Leau, *Antib. and Chem.*, 6, 1956, p. 411.

(6) O. Leau et R. Ducrot, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 1365.

(*Laboratoire de recherches* 9, *rue Jules-Guesdes, Vitry-sur-Seine.*)

MICROBIOLOGIE DU SOL. — *Sur l'utilisation de résinates métalliques comme source de carbone par le* Flavobacterium resinovorum *Delaporte et Daste.* Note de M. **Philippe Daste**, présentée par M. Roger Heim.

Le *Flavobacterium resinovorum* qui est capable d'utiliser des oléorésines naturelles comme source de carbone a été cultivé avec succès sur des milieux où le carbone avait été introduit sous la forme de résinates métalliques.

J'ai isolé en 1954 dans le rhizosphère du *Pinus maritima* (Poir.) une Bactérie qui présente la particularité de pouvoir utiliser la colophane comme source de carbone (1). Une étude plus approfondie (2) m'a ensuite permis de constater que ce microbe était capable de décomposer la fraction fixe d'un certain nombre de résines naturelles à la condition que cette fraction soit constituée d'acides résiniques isomères de l'acide abiétique. Enfin, en 1956, Mlle Delaporte et moi-même (3), ayant constaté que ce germe n'avait encore fait l'objet d'aucune description, avons établi la diagnose de cette espèce nouvelle pour laquelle nous avons proposé le nom de *Flavobacterium resinovorum.*

Il m'a paru intéressant d'étendre mes recherches, conduites jusque-là sur des résines naturelles, en essayant de vérifier si le *F. resinovorum* pouvait utiliser comme aliment carboné des dérivés artificiels de ces résines. La présente Note relate les résultats enregistrés au cours d'essais culturaux poursuivis sur des « résinates métalliques ». On appelle ainsi des produits industriels, chimiquement proches de la colophane, préparés « en remplaçant en totalité ou en partie l'hydrogène acide de la colophane par des métaux » (4).

Mes expériences ont été réalisées avec trois résinates (5) vendus sous les appellations commerciales suivantes : résinate de calcium fondu, résinate de zinc fondu et résinate de zinc neutre. Ces trois corps sont obtenus par réaction de l'oxyde métallique correspondant sur de la colophane fondue; dans le cas du dernier cité, la neutralisation des acides résiniques est totale.

Les milieux de culture (dont l'aliment carboné était donc uniquement constitué par l'un de ces résinates) ont été préparés suivant la technique dont j'ai déjà décrit le protocole (2). En voici sommairement les principales

modalités : on réalise une suspension de résinate en dispersant à chaud dans quatre fois son volume d'eau une solution acétonique de résinate. L'acétone est ensuite éliminée par distillation sous pression réduite, ce qui permet d'obtenir un hydrosol stable de résinate qui a l'aspect d'un lait. De très faibles quantités d'acétone y subsistent probablement (mélanges azéotropiques), mais j'ai vérifié au moyen de témoins sans résinate qu'elles n'entrent pas en jeu dans la nutrition carbonée de la Bactérie. On ajoute à cet hydrosol les sels minéraux de la solution de Winogradsky et du nitrate de potassium. Ce milieu dont la concentration en résinate est de 10 g/l est alors gélosé, stérilisé et réparti en tubes inclinés.

L'ensemencement a été réalisé par stries à la surface des milieux à partir de la souche de *F. resinovorum* isolée en 1954 et entretenue depuis cette époque par repiquages réguliers sur gélose à la colophane.

Une constatation générale s'est dégagée de ces essais : le *F. resinovorum* se développe d'une façon très satisfaisante sur des milieux dont la source unique de carbone est constituée par du résinate de calcium, du résinate de zinc fondu ou du résinate de zinc neutre. Depuis quatre mois, la Bactérie est repiquée toutes les semaines sur ces trois milieux; elle y présente des caractères culturaux tout à fait semblables à ceux dont j'ai observé l'évolution sur résines naturelles. On retrouve notamment le phénomène d'attaque en profondeur qui se traduit par l'apparition de zones translucides envahissant progressivement la masse du milieu. Ces figures sont particulièrement nettes et contrastées dans les tubes au résinate de zinc neutre, elles sont moins visibles dans le cas du résinate de zinc fondu, et plus difficiles à déceler dans les tubes au résinate de calcium.

D'autre part, il est à constater que le *F. resinovorum* peut être cultivé sur des milieux dont la teneur en zinc est au minimum de 10^{-4} g/ml (le résinate de zinc fondu contient 3 % de zinc métal, le résinate neutre 8 %). C'est là un fait assez remarquable si l'on songe à la toxicité de ce métal : dans le cas des cultures de tissus végétaux, Heller [6] a observé des débuts d'intoxication pour des concentrations de 10^{-5} g/ml en sulfate de zinc et un travail plus ancien de Winslow et Éloïse Haywood [7] prouve que la sensibilité de certaines Bactéries à l'égard du chlorure de zinc est encore plus grande.

Des expériences sont en cours afin de préciser la nature de ce phénomène.

Quoi qu'il en soit, ces résultats montrent que les acides résiniques sont utilisables comme source de carbone par le *F. resinovorum* quand ils sont introduits dans les milieux de culture non seulement sous forme libre, mais encore sous forme de sels. Il reste à examiner si des dérivés plus éloignés des résines naturelles (résines abiéto-glycérophtaliques, abiéto-formophénoliques, etc.) sont eux aussi assimilables par cette Bactérie.

(1) Ph. Daste, *C. R. Soc. Biol.*, **148**, 1954, p. 515.

(2) Ph. Daste, *Recherches sur l'écologie bactérienne dans la rhizosphère de quelques plantes supérieures* [*Thèse Sciences*, Paris, 1956; *Rev. Cytol. et Biol. vég.* (sous presse)].

(3) B. Delaporte et Ph. Daste, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 831.

(4) R. Lombard, *Colophane et dérivés in* G. Champetier et H. Rabate, *Chimie des peintures, vernis et pigments*, Dunod, Paris, 1956.

(5) Échantillons et documentation technique communiqués par la Société Sheby, 2, rue de la Trémoille, Paris (8e).

(6) R. Heller, *Recherches sur la nutrition minérale des tissus végétaux cultivés in vitro* (*Thèse Sciences*, Paris, 1953; *Ann. des Sc. Nat. Bot.*, 11e série, **14**, 1953, p. 223).

(7) C. E. A. Winslow et E. T. Haywood, *J. Bacteriology*, **22**, 1931, p. 49.

(*Laboratoire de Biologie végétale S. P. C. N., Faculté des Sciences, Poitiers.*)

SÉROLOGIE. — *Étude sérologique d'un sujet hybride, Mouton × Chèvre : un Chabin.* Note (*) de MM. **Marcel Theret** et **Czeslaw Mackowiak**, présentée par M. Clément Bressou.

La nature hybride d'un sujet présumé Chabin a pu être précisée par l'emploi de réactions hémolytiques.

Le Chabin, hybride Mouton × Chèvre (*Ovis ariès* × *Capra ibex*) est considéré comme un hybride douteux; nombre d'auteurs nient son existence. Si les œufs hybrides peuvent se développer *in utero*, les fœtus qui en découlent ne sont généralement pas viables (1).

Nous avons pu nous procurer un animal présumé Chabin. Celui-ci, né d'une Chèvre qui avait été couverte par un Bélier, présente un certain nombre de caractères morphologiques ovins que nous avons déjà étudiés (2).

Nous avons voulu vérifier sérologiquement son origine hybride. Pour cela, nous avons fait appel aux réactions hémolytiques, qui semblent devoir donner satisfaction.

Trois groupes de Lapins permirent d'obtenir des sérums anti-hématies de Mouton, de Chèvre, et du sujet présumé Chabin. Les différents sérums anti, mis en présence d'hématies de Mouton, de Chèvre et de Chabin, donnèrent, pour chaque réaction effectuée, un certain taux d'hémolyse. Les différents résultats figurent dans le tableau suivant (chaque réaction a fait l'objet d'un double contrôle).

Sérums de lapins.	Hématies. Mouton.	Chèvre.	Chabin.
Anti-hématies de mouton	$\frac{1}{1\,533}$	$\frac{1}{500}$	$\frac{1}{800}$
» chèvre	$\frac{1}{500}$	$\frac{1}{1\,000}$	$\frac{1}{1\,000}$
» chabin	$\frac{1}{500}$	$\frac{1}{500}$	$\frac{1}{2\,000}$

L'étude de ce tableau permet de conclure que, sérologiquement, le sujet présumé Chabin, se place bien entre le Mouton et la Chèvre. C'est ainsi que le sérum de Mouton anti-hématies de Chabin hémolyse au même taux les hématies de Mouton et de Chèvre. Pour le sérum anti-hématies de Mouton, le taux d'hémolyse des hématies de Chabin se place entre ceux des hématies de Mouton et de Chèvre. Une remarque est à faire au sujet du sérum anti-hématies de Chèvre qui hémolyse au même taux les hématies de Chèvre et de Chabin.

L'individu hybride serait-il, sérologiquement tout au moins, plus près du type caprin que du type ovin ?

Ce fait a été confirmé par les travaux de Mme Valot-Gostinsky ([3]) qui, pour le même animal, avec une méthode sérologique différente (réactions sérums-antisérums) a obtenu les mêmes résultats et fait les mêmes constatations.

Quoi qu'il en soit, il apparaît que l'application de la sérologie à la diagnose des hybrides est possible et que le sujet étudié semble bien être un véritable Chabin.

Si, expérimentalement, on n'a pu obtenir de Chabins vivants, il reste vrai que les accouplements entre Bélier et Chèvre ne sont pas impossibles, mais ils ne sont que très exceptionnellement féconds.

(*) Séance du 12 mai 1958.

([1]) B. L. Warwick et R. O. Berry, *J. Heredity*, 40, 1949, p. 297-303.

([2]) E. Letard et M. Théret, *C. R. Acad. Agric.*, 38, 1952, p. 739-741.

([3]) Mme M. Valot-Gostinsky, *La Sérologie systématique. Application à l'étude d'un hydride Mouton × Chèvre* (*Thèse Doctorat Vétérinaire*, Paris-Alfort, 1955).

La séance est levée à 16 h.

L. B.

ERRATA.

—

(*Comptes rendus* du 10 mars 1958.)

Note présentée le même jour, de M. *Raymond Quelet* et Mme *Colette Broquet-Borcel*, Contribution à l'étude des ω-halogéno et ω-amino-gem-diaryléthanes; dérivés obtenus par condensation du chloracétal et de l'aminoacétal sur l'α-méthoxynaphtalène :

Page 1568, 19e ligne, *au lieu de* Analyse : ($C_{24}H_{23}O_2N$), calculé %, C 74,88; H 6,45, *lire* Analyse : ($C_{24}H_{23}O_2N$, CH_3CO_2H), calculé %, C 74,88; H 6,53.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES D'AVRIL 1958.

A Ciba foundation Symposium. *The cerebrospinal fluid. Production, Circulation and Absorption*, by G. E. W. WOLSTENHOLME and CECILIA M. O'CONNOR. London, J. and A. Churchill Ltd., 1958; 1 vol. 21 cm.

Laplace's Succession to Bézout's Post of examinateur des élèves de l'Artillerie a case history in the Lobbying for scientific appointments in France during the Period preceding the French Revolution, by DENIS I. DUVEEN and ROGER HAHN, in *Isis*, vol. 48, Part. 4, n° 154, 1957. New York, Official quaterly Journal of the history of science society; 1 fasc. 25,5 cm.

Lavoisier, Fourcroy et le scrutin épuratoire du lycée de la rue de Valois, par GEORGES KERSAINT. Extrait du *Bulletin de la Société chimique de France*, n° 2, 1958; 1 tirage à part, 27 cm.

École normale supérieure. Séminaire C. Chevalley 1956-1958. *Classification des groupes de Lie algébriques*. Vol. I. Exposés 1 à 13. Vol. II. Exposés 14 à 24. Paris, Secrétariat mathématique, 1958; 2 vol. multicopiés, 27 cm.

Encyclopédie biogéographique et écologique. X. *Peuplement végétal des hautes montagnes de l'Afrique du Nord*, par P. QUÉZEL. Paris, Paul Lechevalier, 1957; 1 vol. 25,5 cm.

Le volcanisme lunaire et terrestre, par ALEXANDRE DAUVILLIER, in *Sciences d'aujourd'hui*. Paris, Albin Michel, 1958; 1 vol. 19,5 cm.

Précis de Pétrographie. Roches sédimentaires, métamorphiques et éruptives, par JEAN JUNG. Paris, Masson, 1958; 1 vol. 24,5 cm.

Recherches sur les Chrysophycées. Morphologie, Phylogénie, Systématique, par PIERRE BOURRELLY, in *Revue algologique*, Mémoire hors série, n° 1. Paris, Muséum national d'histoire naturelle, 1957; 1 vol. 25 cm (présenté par M. R. Heim).

Id. Série B, n° 32 : *Premier symposium sur la spécificité parasitaire des parasites de Vertébrés*. Paris, Secrétariat de l'U. I. S. B. s. d.; 1 vol. 24,5 cm.

Union internationale des Sciences biologiques. Série B, colloques, n° 23. *Le rôle des techniques biométriques en recherches biologiques*. Campinas, Brazil, July 1955. Napoli, Secrétariat général de l'U. I. S. B.; 1 vol. 23 cm (en langue anglaise).

Université de Paris. Les conférences du Palais de la Découverte. Série A, n° 232 : *L'intérêt scientifique des satellites artificiels*, par ÉTIENNE VASSY; n° 233 : *La séparation électromagnétique des isotopes et ses applications*, par R. BERNAS; n° 234 : *Microscopie et diffraction électroniques*, par P. SELME. Série D, n° 53 : *Un grand humaniste* :

William Harvey (1578-1657) *et la découverte de la circulation du sang*, par LOUIS CHAUVOIS; n° 54 : *La chimie au XVIII*e *siècle avant Lavoisier*, par DOUGLAS MCKIE. Paris, 1957 et 1958; 5 fasc. 18 cm.

Institut d'astrophysique de l'Université de Liège. Observatoire royal de Belgique. *An atlas of nitrous oxide, Methane and Ozone infrared absorption Bands*. Part. II. *Measures and Identifications*. — *Nitrous oxide and Methane bands from* 2.8 *to* 8.9 *microns*, by M. MIGEOTTE, L. NEVEN, J. SWENSSON. *Ozone bands from* 3.2 *to* 10.2 *microns*, by E. VIGROUX, M. MIGEOTTE, L. NEVEN, J. SWENSSON. Special volume edited by the Institut d'astrophysique de l'Université de Liège, 1958; 1 fasc. 27 cm.

Ueber die Cobalamine eine Mutante von Bacillus megaterium *De Bary*, von MARCELLE JUILLARD. Thèse, Zurich, Institut für spezielle Botanik der Eidgenössischen Technischen Hochschule, 1957; 1 fasc. 24 cm.

Extraits de *Phytopathologische Zeitschrift*, Band 26, Heft 3, 1956 : *Ueber den Einfluss der Fusarinsäure auf den Gaswechsel von* Saccharomyces cerevisiæ *Hans*, von PIERRE REUSSER und STEPHI NAEF-ROTH. Thèse. Band 27, Heft 2, 1956 : *Studies on* Venturiaceæ *on Rosaceous Plants*, by RADHA MENON. Thèse. Band 28, Heft 3, 1957 : *Weitere Untersuchungen über Veränderungen der Reaktionslage des Birnbaumes* (Pirus communis *L.*) *gegenüber der Mistel* (Viscum album *L.*), von ROLAND SCHOLL. Thèse. Band 30, Heft 4, 1957 : *Untersuchungen über die Ascomyceten-Gattung* Dothidea *Fr.*, von WOLFGANG LŒFFLER. Thèse. Zurich, Institut für spezielle Botanik der Eidgenössischen Technischen Hochschule; 4 fasc. 24,5 cm.

Physikertagung Wiesbaden. Hauptvorträge der Jahrestagung 1955 *des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften*. Herausgegeben von E. BRÜCHE, G. SCHUBERT, L. WALDMANN. Mosbach, Baden, Physik Verlag, 1956; 1 vol. 23,5 cm.

Bulletin of J. S. M. E., 1958. Vol. I, n° 1, Published by *The Japan Society of Mechanical Engineers*; 1 fasc. 26 cm.

La Société des Naturalistes de Moscou et son importance, dans le développement des sciences de la patrie, par V. A. VARSANOF'EVA. Moscou, 1955; 1 fasc. 22,5 cm (en langue russe).

Ueber abwehrreaktionen bei Pflanzenkrankheiten, von ERNST GÄUMANN, in *Experientia*, Vol. XII/11, 1956. Basel, Suisse, Birkhäuser Verlag, 1956; 1 fasc. 30 cm.

Extraits de *Phytopathologische Zeitschrift*, Band 28, Heft 3, 1957 : *Ueber die Wirkung von Fusarinsäure auf die Wasserpermeabilität der Markzellen von Tomatenpflanzen*, von ERNST GÄUMANN and WOLFGANG LŒFFLER. Band 29, Heft 1, 1957 : *Ueber Fusarinsäure als Welketoxin*, von ERNST GÄUMANN. Band 29, Heft 3, 1957 : *Ueber den Einfluss des Lycomarasmins und seiner Schwermetallkomplexe auf die Wasserpermeabilität pflanzlicher Protoplasten*, von ERNST GÄUMANN und ELISABETH BACHMANN. Band 30, Heft 1, 1957 ; *Ueber den Einfluss der Eisenernährung auf die Lycomarasmin-Empfindlichkeit der Tomatenpflanzen*, von ERNST GÄUMANN, ELISABETH BACHMANN und R. HÜTTER. Band 30, Heft 3, 1957 : *Ueber den Entwicklungsgang der* Puccinia oxyriae *Fckl.*, von ERNST GÄUMANN und EMIL MÜLLER. Band 31, Heft 1, 1957 : *Ueber den Einfluss der Ernährung auf die Schädigung der Wasserpermeabilität der Protoplasten durch Fusarinsäure*, von ERNST GÄUMANN und ELISABETH BACH-

MANN. Zurich, Institut für spezielle Botanik der Eidg. Technischen Hochschule; 6 tirages à part 21,5 cm.

Ueber die Toxine der Endothia parasitica (*Murr.*) *And.*, von ERNST GÄUMANN und STEPHI NAEF-ROTH. Extrait de *Pflanzenschutz-Berichte*, Vol. XIX, 1957, Heft 1/9. Zurich, Institut für spezielle Botanik der Eidg. Technischen Hochschule; 1 tirage à part 21 cm.

Uromyces brizae nov. spec., von ERNST GÄUMANN, EMIL MÜLLER, CHARLES TERRIER in *Sydowia, Annales Mycologici*, 1957. Horn, Autriche, Verlag Ferdinand Berger; 1 feuille 24,5 cm.

Carte géologique du Haut-Atlas au nord de Ksar es souk et de Boudenib. Feuilles Rich et Boudenib, à l'échelle de 1/200 000e, par G. CHOUBERT, G. DUBAR, J. HINDERMEYER, 1 pl. 84 × 79 cm.

Flore de Madagascar et des Comores (Plantes vasculaires). 78e famille : *Annonacées*, par A. CAVACO et M. KERAUDREN. Paris, Firmin-Didot, 1958; 1 fasc. 25 cm.

Joseph Black and fixed Air a bicentenary Retrospective, with some new or little Known material, by HENRY GUERLAC, in *Isis*, vol. 48, Part. II, 1957; 1 fasc. 25,5 cm.